

中外物理学精品书系

前沿系列·9

纳米光电薄膜材料

吴锦雷 著



中外物理学精品书系·前沿系列9

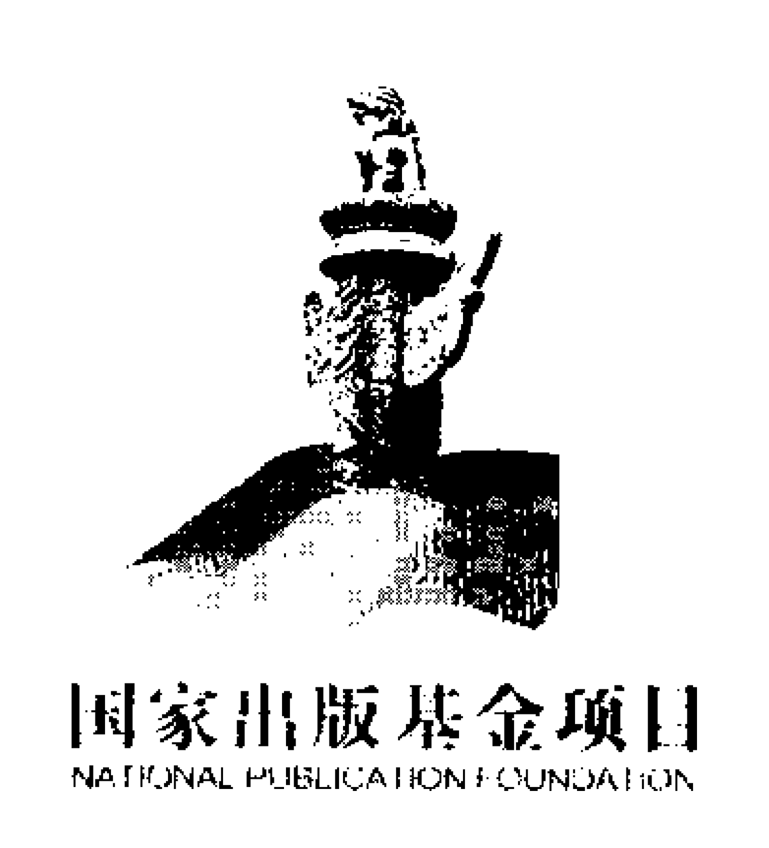
纳米光电薄膜材料

吴锦雷　北京大学信息科学技术学院电子学系教授，享受国务院的政府特殊津贴。1967年毕业于清华大学无线电电子学系，1981年研究生毕业于北京大学无线电电子学系。现从事物理电子学专业的教学和科研工作，研究方向有光电发射薄膜、纳米薄膜电子学和纳米电子器件等。出版科技专著《纳米光电功能薄膜》、《几种新型薄膜材料》和教材《基础物理中的数学方法》，担任《真空科学与技术学报》（EI收录）主编。


ISBN 978-7-301-19495-9

9 787301 194959 >

定价：68.00元



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

中 外 物 理 学 精 品 书 系

前 沿 系 列 · 9

纳米光电薄膜材料

吴锦雷 著



图书在版编目(CIP)数据

纳米光电薄膜材料/吴锦雷著. —北京:北京大学出版社,2011.10
(中外物理学精品书系)
ISBN 978-7-301-19495-9

Ⅰ.①纳… Ⅱ.①吴… Ⅲ.①光电材料:纳米材料-薄膜 Ⅳ.①TN204
②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 187098 号

书　　　名:纳米光电薄膜材料
著作责任者:吴锦雷　著
责 任 编 辑:王剑飞
标 准 书 号:ISBN 978-7-301-19495-9/O·0855
出 版 发 行:北京大学出版社
地　　　址:北京市海淀区成府路 205 号　100871
网　　　址:http://www.pup.cn
电　　　话:邮购部 62752015　发行部 62750672　理科编辑部 62765014
出版部 62754962
电 子 邮 箱:zpup@pup.pku.edu.cn
印　刷　者:北京中科印刷有限公司
经　销　者:新华书店
730 毫米×980 毫米　16 开本　26 印张　493 千字
2011 年 10 月第 1 版　2011 年 10 月第 1 次印刷
定　　　价:68.00 元

序　　言

物理学是研究物质、能量以及它们之间相互作用的科学。她不仅是化学、生命、材料、信息、能源和环境等相关学科的基础，同时还是许多新兴学科和交叉学科的前沿。在科技发展日新月异和国际竞争日趋激烈的今天，物理学不仅囿于基础科学和技术应用研究的范畴，而且在社会发展与人类进步的历史进程中发挥着越来越关键的作用。

我们欣喜地看到，改革开放三十多年来，随着中国政治、经济、教育、文化等领域各项事业的持续稳定发展，我国物理学取得了跨越式的进步，做出了很多为世界瞩目的研究成果。今日的中国物理正在经历一个历史上少有的黄金时代。

在我国物理学科快速发展的背景下，近年来物理学相关书籍也呈现百花齐放的良好态势，在知识传承、学术交流、人才培养等方面发挥着无可替代的作用。从另一方面看，尽管国内各出版社相继推出了一些质量很高的物理教材和图书，但系统总结物理学各门类知识和发展，深入浅出地介绍其与现代科学技术之间的渊源，并针对不同层次的读者提供有价值的教材和研究参考，仍是我国科学传播与出版界面临的一个极富挑战性的课题。

为有力推动我国物理学研究、加快相关学科的建设与发展，特别是展现近年来中国物理学者的研究水平和成果，北京大学出版社在国家出版基金的支持下推出了《中外物理学精品书系》，试图对以上难题进行大胆的尝试和探索。该书系编委会集结了数十位来自内地和香港顶尖高校及科研院所的知名专家学者。他们都是目前该领域十分活跃的专家，确保了整套丛书的权威性和前瞻性。

这套书系内容丰富，涵盖面广，可读性强，其中既有对我国传统物理学发展的梳理和总结，也有对正在蓬勃发展的物理学前沿的全面展示；既引进和介绍了世界物理学研究的发展动态，也面向国际主流领域传播中国物理的优秀专著。可以说，《中外物理学精品书系》力图完整呈现近现代世界和中国物理

科学发展的全貌,是一部目前国内为数不多的兼具学术价值和阅读乐趣的经典物理丛书。

《中外物理学精品书系》另一个突出特点是,在把西方物理的精华要义"请进来"的同时,也将我国近现代物理的优秀成果"送出去"。物理学科在世界范围内的重要性不言而喻,引进和翻译世界物理的经典著作和前沿动态,可以满足当前国内物理教学和科研工作的迫切需求。另一方面,改革开放几十年来,我国的物理学研究取得了长足发展,一大批具有较高学术价值的著作相继问世。这套丛书首次将一些中国物理学者的优秀论著以英文版的形式直接推向国际相关研究的主流领域,使世界对中国物理学的过去和现状有更多的深入了解,不仅充分展示出中国物理学研究和积累的"硬实力",也向世界主动传播我国科技文化领域不断创新的"软实力",对全面提升中国科学、教育和文化领域的国际形象起到重要的促进作用。

值得一提的是,《中外物理学精品书系》还对中国近现代物理学科的经典著作进行了全面收录。20世纪以来,中国物理界诞生了很多经典作品,但当时大都分散出版,如今很多代表性的作品已经淹没在浩瀚的图书海洋中,读者们对这些论著也都是"只闻其声,未见其真"。该书系的编者们在这方面下了很大工夫,对中国物理学科不同时期、不同分支的经典著作进行了系统的整理和收录。这项工作具有非常重要的学术意义和社会价值,不仅可以很好地保护和传承我国物理学的经典文献,充分发挥其应有的传世育人的作用,更能使广大物理学人和青年学子切身体会我国物理学研究的发展脉络和优良传统,真正领悟到老一辈科学家严谨求实、追求卓越、博大精深的治学之美。

温家宝总理在2006年中国科学技术大会上指出,"加强基础研究是提升国家创新能力、积累智力资本的重要途径,是我国跻身世界科技强国的必要条件"。中国的发展在于创新,而基础研究正是一切创新的根本和源泉。我相信,这套《中外物理学精品书系》的出版,不仅可以使所有热爱和研究物理学的人们从中获取思维的启迪、智力的挑战和阅读的乐趣,也将进一步推动其他相关基础科学更好更快地发展,为我国今后的科技创新和社会进步做出应有的贡献。

《中外物理学精品书系》编委会 主任

中国科学院院士,北京大学教授

王恩哥

2010年5月于燕园

内 容 提 要

本书论述了新型无机纳米光电信息功能薄膜的制备、表征及其光学性能、电学性能和光电性能，也介绍了光子晶体薄膜和纳米激光材料的研究，系统地反映了光电信息薄膜学科的物理基础、研究方法. 书中既有实验描述，也有理论分析，并涉及国际上该领域的最新进展和发展趋势.

本书内容新颖，深入浅出，适于作为高年级本科生和研究生的教学参考书，有助于他们在学习纳米光电薄膜材料的过程中掌握基本原理和实验方法. 本书也可供从事相关领域研究的科研人员参考.

前　言

光电薄膜是重要的信息功能材料，它把光信号转变成电信号．金属纳米粒子埋藏于半导体中构成的复合介质光电薄膜与传统的光电薄膜不同，也与半导体薄膜不同，会表现出特殊的性能．例如，它们具有超快光电时间响应，有可能在高速光学和光电器件方面得到应用．

纳米材料是最近几年兴起的纳米科学与技术中的重要研究内容．当光电薄膜的厚度为纳米尺寸，或者薄膜中的金属粒子处于纳米尺寸，都会使光电薄膜具有奇异的性能．要分析这些性能产生的原因，需要从介观物理和纳米电子学的角度来思考问题．

在纳米材料中，金属纳米粒子、半导体复合介质和纳米线是科研中的热门课题之一，对这些材料光电性能的研究属于国际前沿研究领域．电驱动的纳米激光功能材料的研究在最近几年才取得一些成果，例如，氧化锌纳米线异质结构建的电致近紫外激光器备受关注．

本书论述了无机纳米信息薄膜材料的光学、电学和光电性能，介绍了该研究领域的前沿进展．书中大部分内容是北京大学的研究成果，此外，也包括了国内外学者的最新研究成果．主要内容涉及以下几个方面：

（1）论述纳米光电薄膜的特殊光学性能，包括瞬态光学响应和三阶非线性光学性能；

（2）讲解纳米光电薄膜的电学性能及基本物理概念；

（3）分析纳米光电功能薄膜的光电发射性能，包括薄膜的光电灵敏度、多光子光电发射和超快时间响应；

（4）探讨稀土元素掺杂对纳米光电功能薄膜性能的改进及基本原理；

（5）研究光子晶体薄膜的制备和光子禁带的调控；

（6）论述纳米激光材料的制备并介绍最新研究成果．

本书在《纳米光电功能薄膜》（2006 年 5 月由北京大学出版社出版）的基础上进行了改编和扩充，内容增加了约 30%．

作者希望本书能为读者在对新型纳米光电信息功能薄膜材料的学习、研究中掌握基本原理和实验方法提供一些参考.

书中难免有错误之处,诚恳地欢迎读者批评、指正.

作　者

于北京大学

2011 年 2 月

目　录

第一章 绪 论

§1.1 纳米材料在结构方面的分类

纳米材料是整个纳米科学与技术领域的重要组成部分，它涉及纳米材料的结构、性能、应用以及纳米材料的制备工艺和检测手段等.各个纳米研究领域，例如纳米电子学、纳米化学、纳米生物学等，都涉及纳米材料的研究.

1.1.1 纳米材料的分类

"纳诺"作为 SI 词头是英文单词 nano 的音译字，它的因数是 10^{-9}，简称"纳"（在我国台湾又作"奈"字）.纳米（nanometer，简做 nm）是一个尺度的概念，公认的纳米材料尺度定义为 1～100 nm 的范围.一般地讲，当构成材料的基本单元在立体空间有一个或多个方向是处于纳米尺度，则可把这种材料看做纳米材料.纳米科学指的是除了材料具有纳米尺度之外，还应同时具有该尺度下所表现出的特有性能.

在几何中，把一个点视为没有大小，没有面积和体积；把一条线视为只有长度，而没有宽度；把一个面视为具有长度和宽度，而没有厚度.几何中的点、线、面的概念延伸到纳米材料领域，可以分别称为零维、一维和二维.

（1）零维纳米材料：类似于点状结构，立体空间的三个方向均在纳米尺度，如纳米粒子、原子团簇等；

（2）一维纳米材料：类似于线状结构，立体空间的三个方向只有两个方向在纳米尺度，如纳米线、纳米棒、纳米管等；

（3）二维纳米材料：类似于面状结构，立体空间的三个方向仅有一个方向在纳米尺度，如纳米薄膜、纳米多层膜、超晶格薄膜等.

以上这些基本单元若在一定条件下表现出纳米科学意义上的量子性质，那么可以分别称为量子点、量子线和量子阱.

1.1.2 零维纳米材料的结构

原子团簇是纳米材料的最小单元，它是指几个到几百个原子的聚集体，尺寸在 1 nm 左右.原子团簇可分为一元原子团簇（由单一元素的原子组成）、二元原子团簇（由两种元素的原子组成）和多元原子团簇（由多种元素的原子组成）.这些原子

团簇可以是原子的聚合，也可以是原子的化合. 金属元素和某些非金属元素都可以形成原子团簇，如 Na，Ni 分别形成 Na_n，Ni_n 团簇（n 为正整数），C 形成 C_{60}，C_{32} 或 C_{70} 等多种团簇，In 和 P 形成 In_nP_m 团簇（m 为正整数）等.

透射电子显微镜（transmission electron microscope，简称 TEM）可把纳米粒子放大 10 万倍以上，人们可以清楚地看到纳米材料的结构. 图 1-1 是 Ag 经蒸发，沉积在 SiO_2 基底上的 Ag 纳米粒子形貌图. 这些 Ag 微粒是孤立分布在基底上的，如果蒸发沉积的 Ag 原子多了，Ag 微粒会长大，某些 Ag 微粒会相连，形成类似于网络的结构，用结构学上的名词称为迷津结构，如图 1-2 所示. 如果沉积的 Ag 原子不断增多，会导致 Ag 连成一片，而形成薄膜.

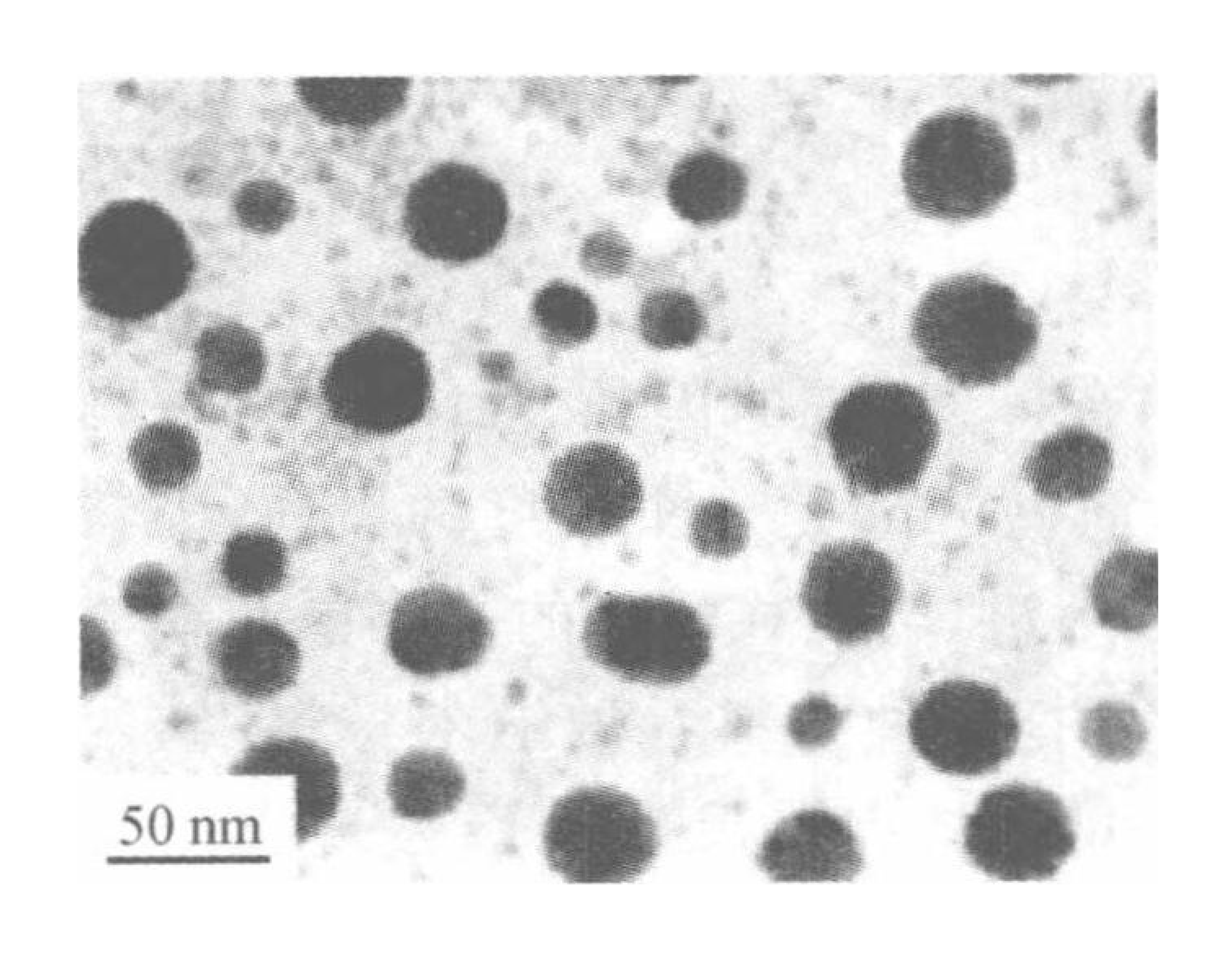


图 1-1 在 SiO_2 基底上的 Ag 孤立纳米粒子形貌

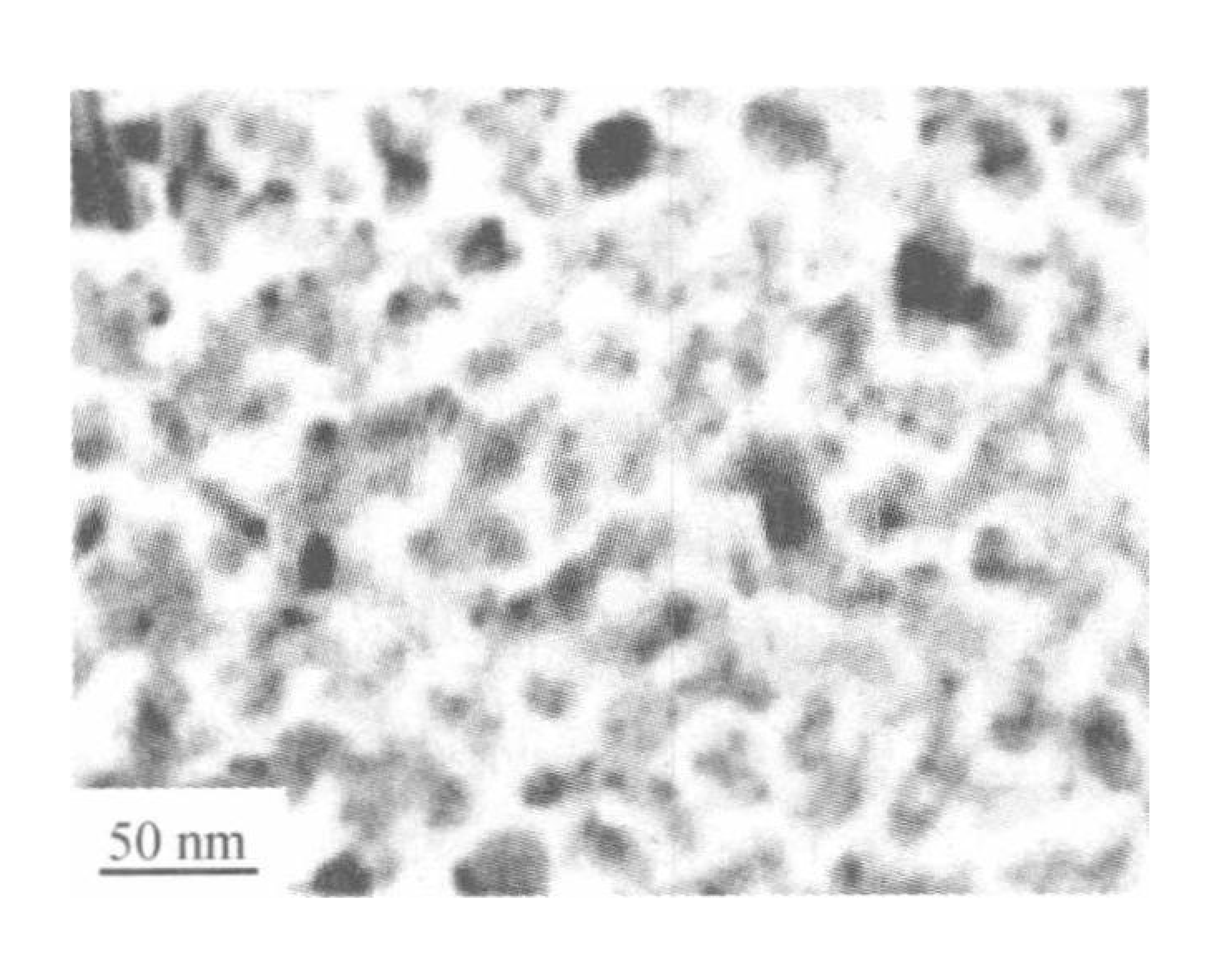


图 1-2 Ag 纳米粒子在 SiO_2 基底上形成的网络结构形貌

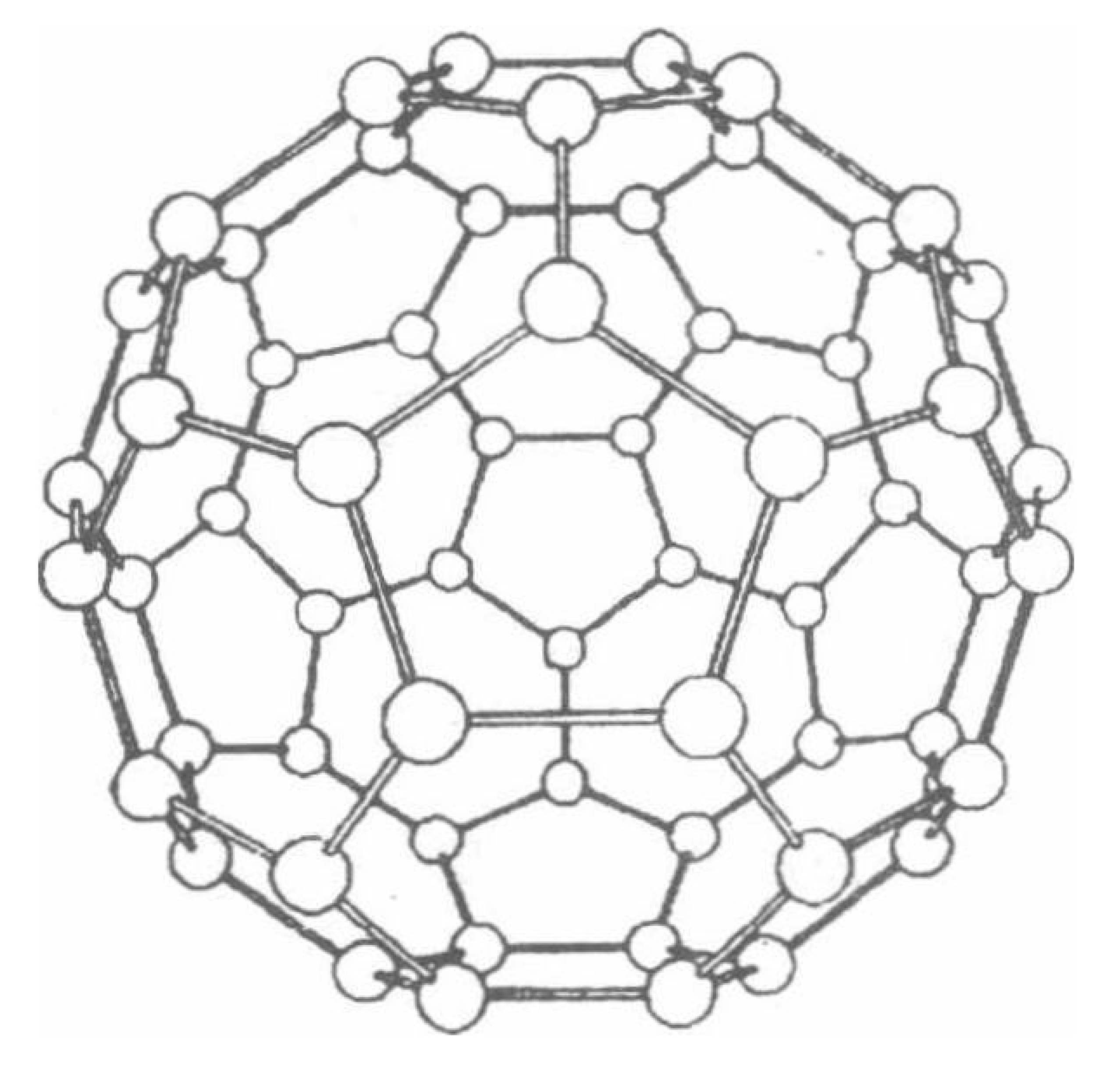


图 1-3 C_{60} 结构示意图

20 世纪 80 年代，人们发现由 60 个 C 原子组成的 C_{60} 原子团簇[1~6]. 它的结构外形像个足球，60 个 C 原子排列在一个截角 20 面体的顶点上，构成一个中空球体，它的表面总共由 32 个小表面组成，包括 20 个六边形和 12 个五边形，如图 1-3 所示. C_{60} 的直径为 0.7 nm. 若考虑到 C 原子的直径为 0.34 nm，则 C_{60} 的球体中心有一个直径为 0.36 nm 的空腔.

此外，化学分子、生物病毒等也属于纳米粒子.

1.1.3 一维纳米材料的结构

C 原子排列成不同的结构就会形成不同的材料. 我们知道，C 原子排列成层状

结构就是石墨;如果 C 原子排列在一个由三角形构成的正四面体的顶点位置,就是硬度极高的金刚石.如果把石墨的某一层卷成一个筒,这就是碳纳米管的基本形态.当卷曲的石墨层数不同,或卷曲的角度不同,或卷曲的直径不同,就会形成不同的碳纳米管.

碳纳米管是近年来纳米科技研究中的热门课题[7~11].碳纳米管有单壁和多壁之分,多壁碳纳米管由几个到几十个单壁碳纳米管同轴套装构成,如图 1-4(a)所示;图 1-4(b)是双壁碳纳米管,内层直径为 3 nm,管间距在 0.34 nm 左右.

碳纳米管管壁侧面由 C 原子六边形组成,管的两端由 C 原子的五边形封口[12~15],如图 1-5(a)所示.此外,依据碳纳米管侧壁原子排列的不同,又可分为锯齿形碳纳米管和手性碳纳米管等[如图 1-5(b),(c)所示],它们的电子输运性能不同.

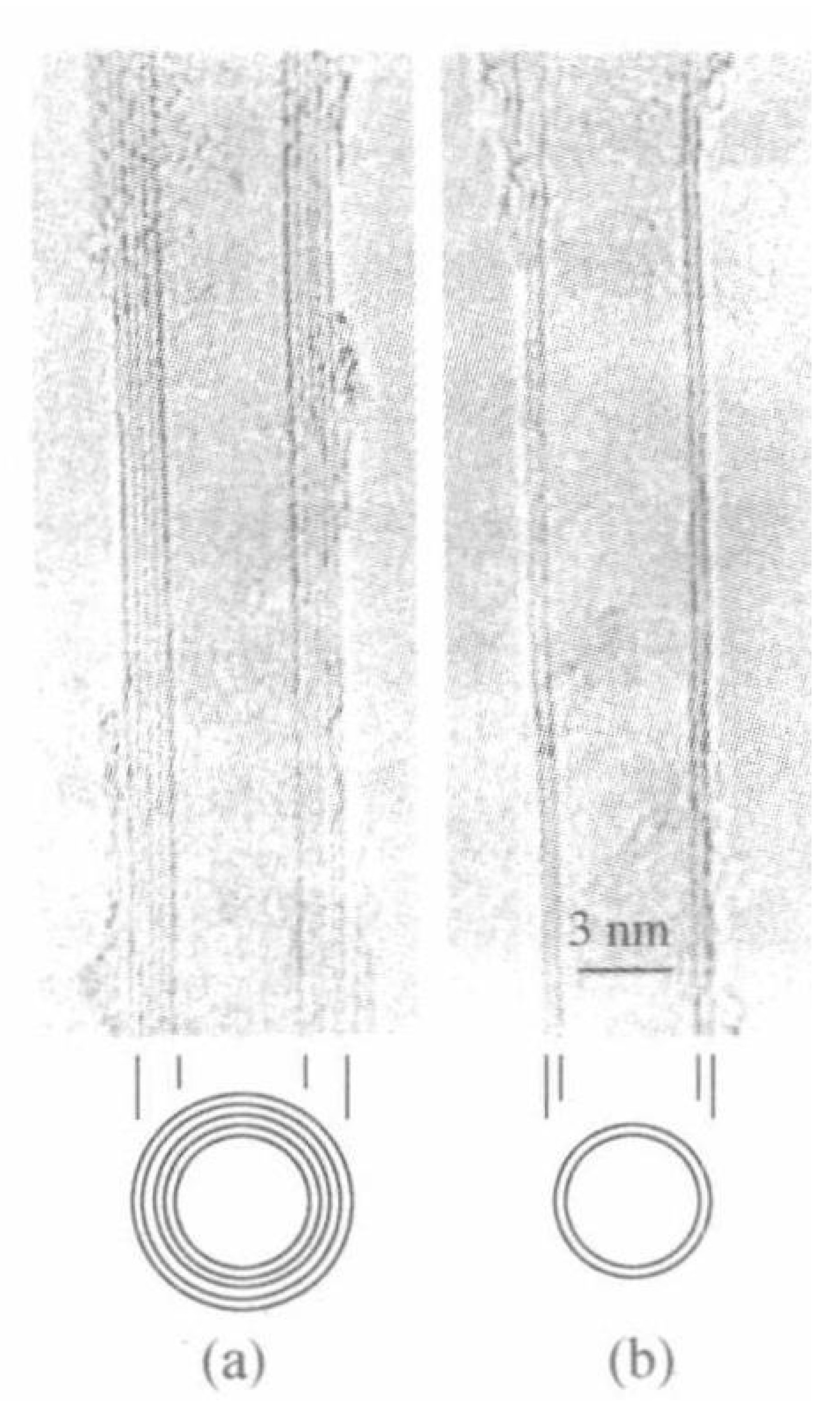


图 1-4 电子显微镜下的碳纳米管形貌

(a) 多壁碳纳米管;(b) 双壁碳纳米管

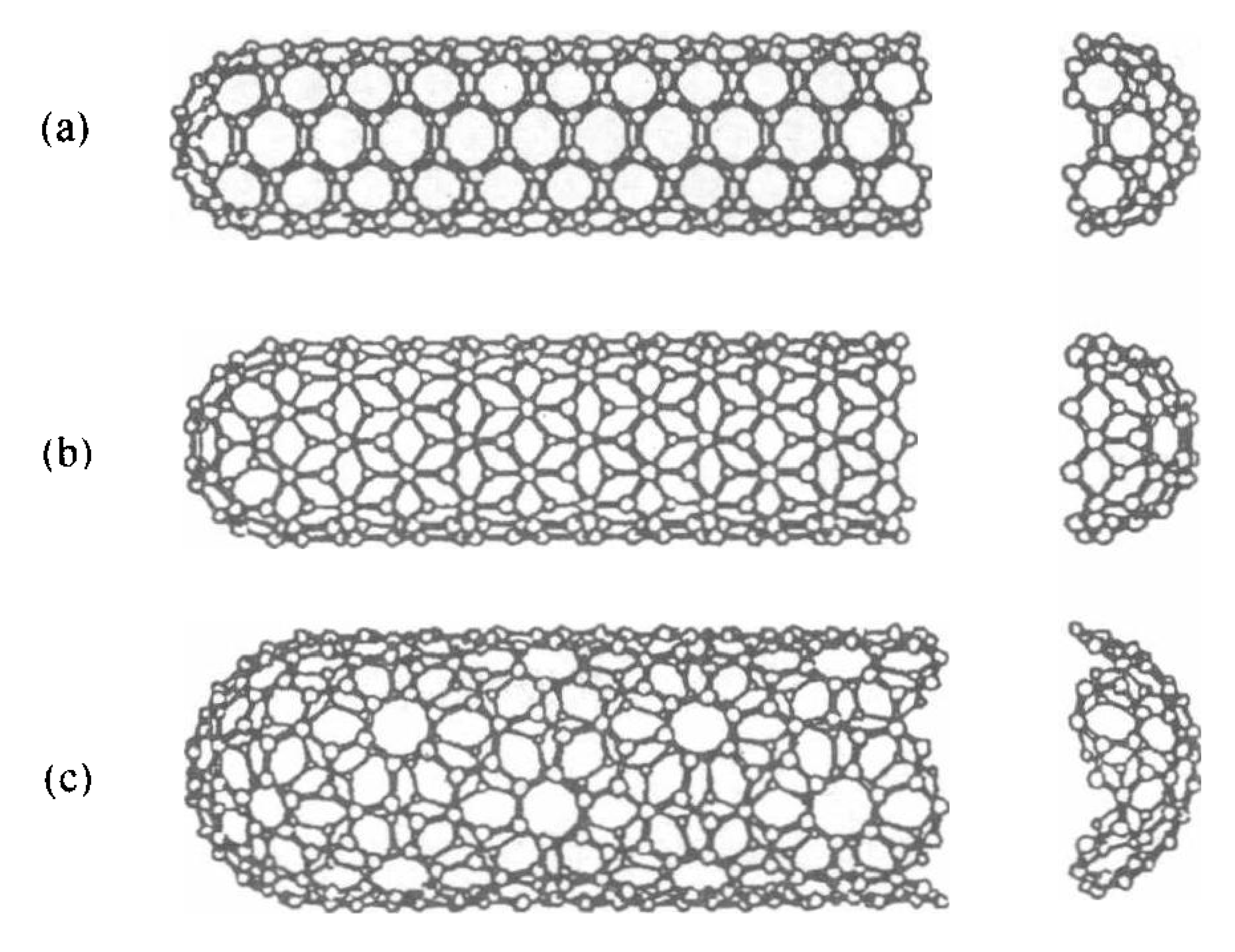


图 1-5 碳纳米管的原子结构示意图

(a) 单壁碳纳米管;(b) 锯齿形碳纳米管;(c) 手性碳纳米管

若线状纳米材料的结构是实心的,则称之为纳米棒或纳米线[16~21],一般把长度与直径的比率小的称为纳米棒;比率大的称为纳米线,纳米线的长度一般超过 1 μm. 在 Si 单晶基底上蒸镀一层厚度为 40 nm 的 Ni 后,在一定温度下 Si 经由 Ni 薄膜生长出 Si 纳米线,图 1-6 显示 Si 纳米线卷曲成团状[22],如果把它们伸展开,其长度超过 10 μm;图 1-7 显示的是横截面情况[23]. Si 纳米线可以直立在基底上生

长，当生长到一定长度后才会躺倒.

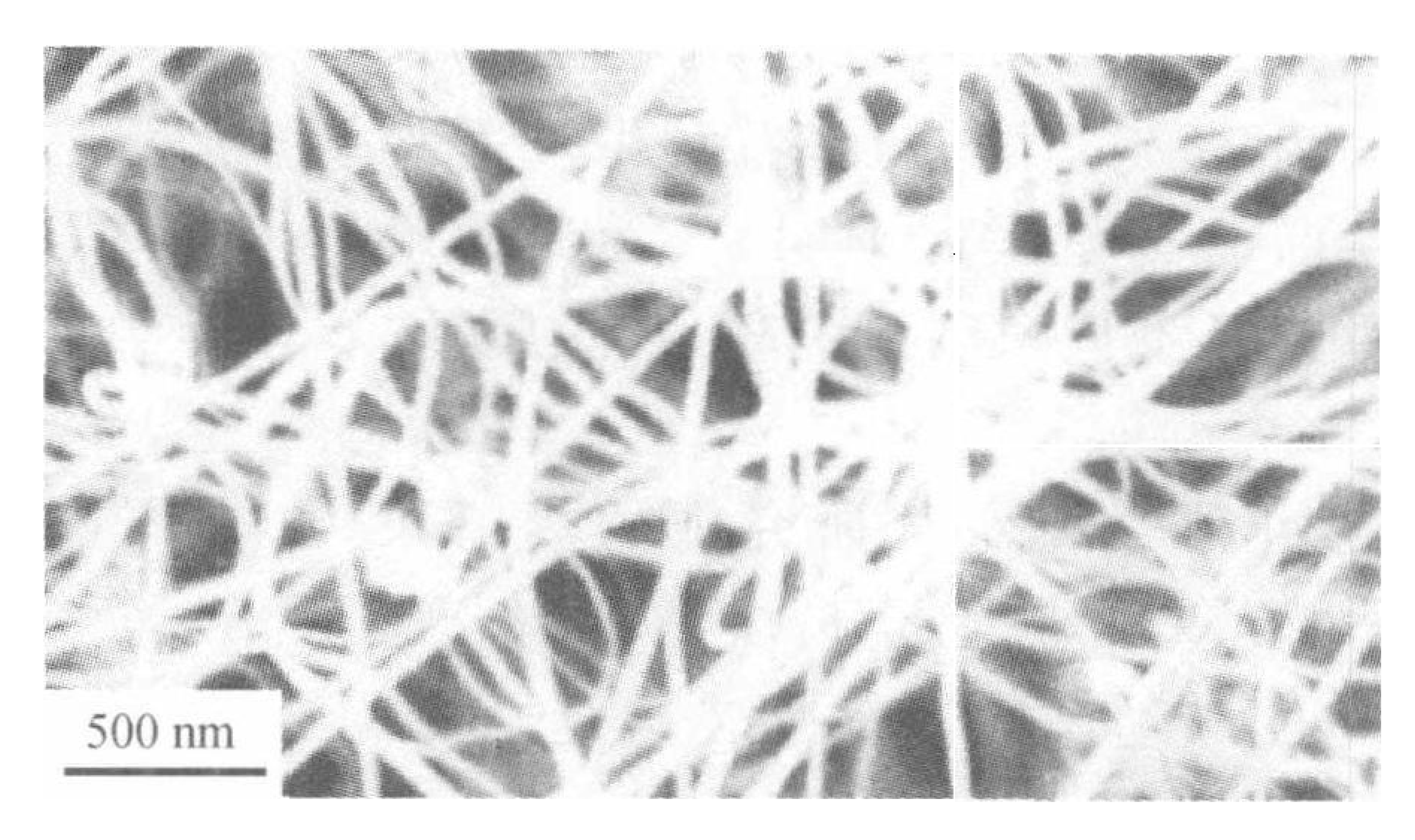


图 1-6 Si 单晶基底上生长的 Si 纳米线



图 1-7 Si 单晶基底上直立生长的 Si 纳米线的横截面图

1.1.4 二维纳米材料的结构

纳米薄膜包括两种结构：一种是薄膜的厚度在纳米尺度范围内，另一种是薄膜中含有纳米粒子. 例如，Ag-Cs_2O 是光电发射薄膜，它是把 Ag 纳米粒子埋藏于 Cs_2O 半导体中而构成的[24]，厚度约为 100 nm.

把不同纳米薄膜按一定顺序在厚度方向上制备在一起，就构成纳米多层膜. 例如，Co_xAg_{1-x}/Ag($0<x<1$)多层膜可以形成巨磁电阻薄膜[25]，FeMn/FeNi/Cu/FeNi 和 FeNi/Cu/Co/Cu 等都是巨磁电阻薄膜[26,27].

如果逐层沉积不同结构或不同成分的材料，严格控制每层厚度，交替沉积，可形成厚度方向的周期结构，这是超晶格薄膜的基本结构特征[28~30]，如图 1-8 所示. 两种材料的晶格常数(即原子规则排列时的间距)相近，但禁带宽度(即无附加能量条件下电子不可跃迁的能带宽度)不同，如 GaAs 和 $Al_xGa_{1-x}As$，可以构成一种超晶格薄膜，InAs 和 GaSb 可以构成另一种超晶格薄膜. 超晶格薄膜在一定条件下会出现电子的迁移，电子的迁移可以使能量发生转换. 人们就是利用电子能量可转换

为光子发射的原理,设计出量子阱激光器的.

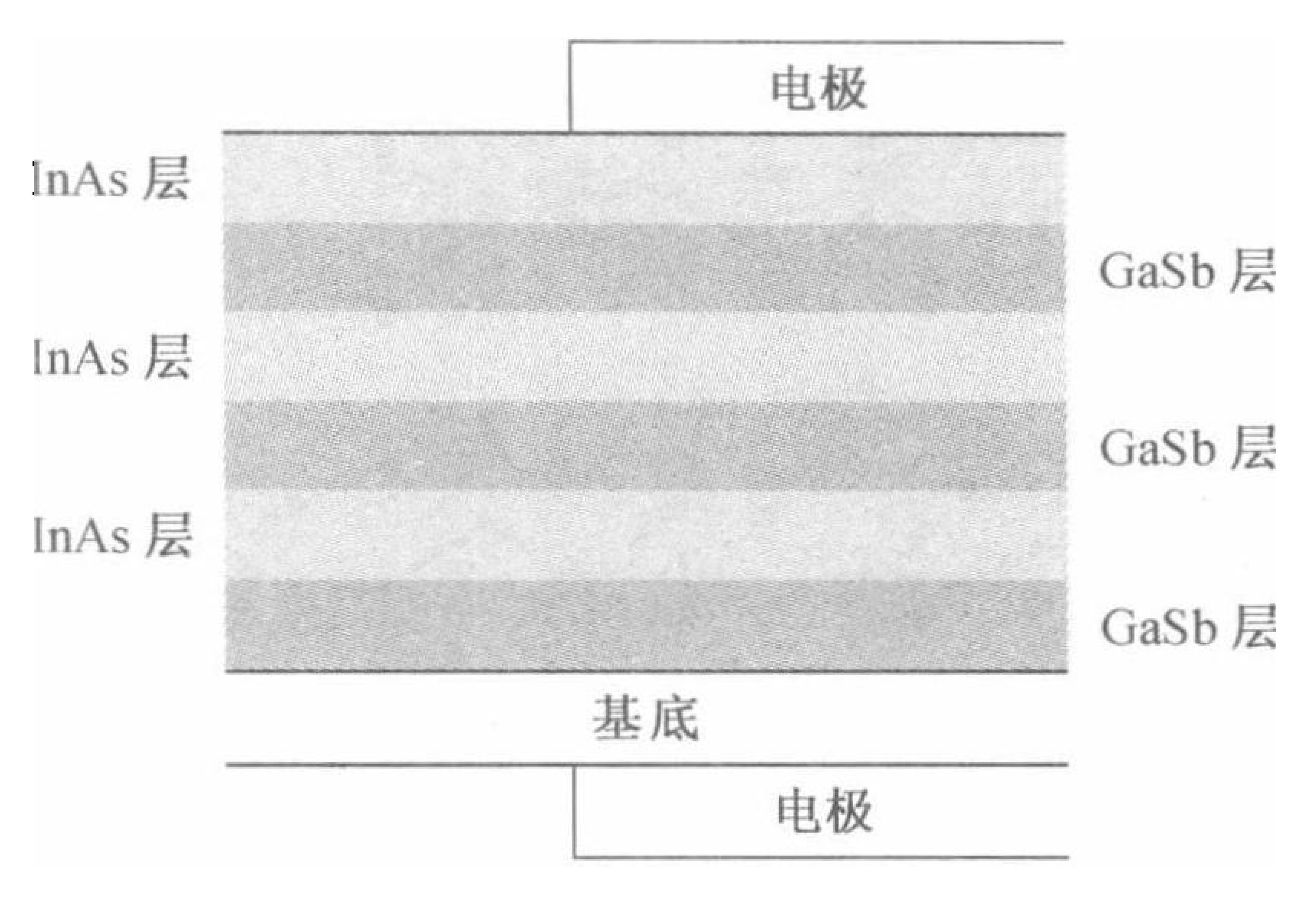


图 1-8 超晶格薄膜的基本结构示意图

如果材料中含有纳米微晶,如图 1-9 所示,它就构成了纳米微晶相材料,有时称为纳米固体材料[31]. 纳米固体材料可以分为纳米晶体材料、纳米非晶材料、纳米离子晶体材料、纳米半导体材料和纳米陶瓷材料等. 如果纳米固体材料由两种或多种元素的纳米粒子构成,则称为纳米复合材料. 复合材料的纳米粒子可以是金属—金属微粒、金属—陶瓷微粒、金属微粒—半导体、陶瓷—陶瓷微粒、金属微粒—高分子等. 纳米复合材料又可以分为均匀弥散的和非均匀弥散的. 人们通过控制纳米粒子的大小、微粒间距、掺杂微粒的体积百分比等来改变复合材料的特性. 在纳米相材料中,存在大量的微粒之间的界面,这些界面对材料性能的影响很大,例如,纳米陶瓷表现出的超塑性(即延展性)就与微粒界面有关.

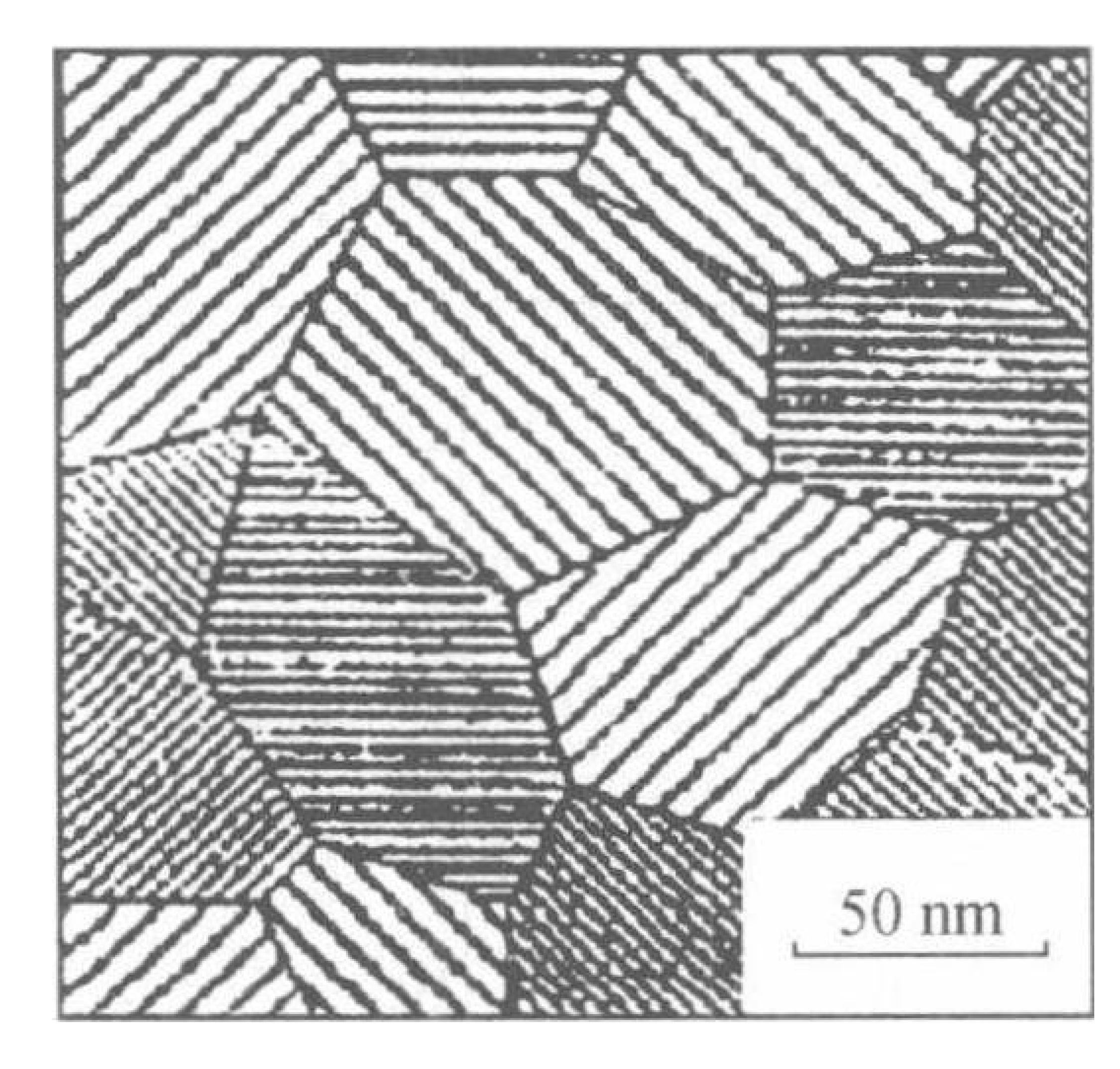


图 1-9 纳米微晶材料结构

§1.2 纳米材料的功能和应用

1.2.1 纳米材料的力学性能和应用

人们发现,随着金属纳米微粒变小,它的力学性能会有很大变化. 图 1-10 给出了几种不同纳米尺度的 Cu 微晶样品与大的粗晶(50 μm)Cu 维氏(Vickers)硬度比较[32],由图可见,6 nm 微晶样品的维氏硬度是 50 μm 粗晶的 5 倍. 大家知道人的牙齿有很高的强度,经研究发现,牙齿是由羟基磷酸钙等纳米材料与胶质基体复合构成的.

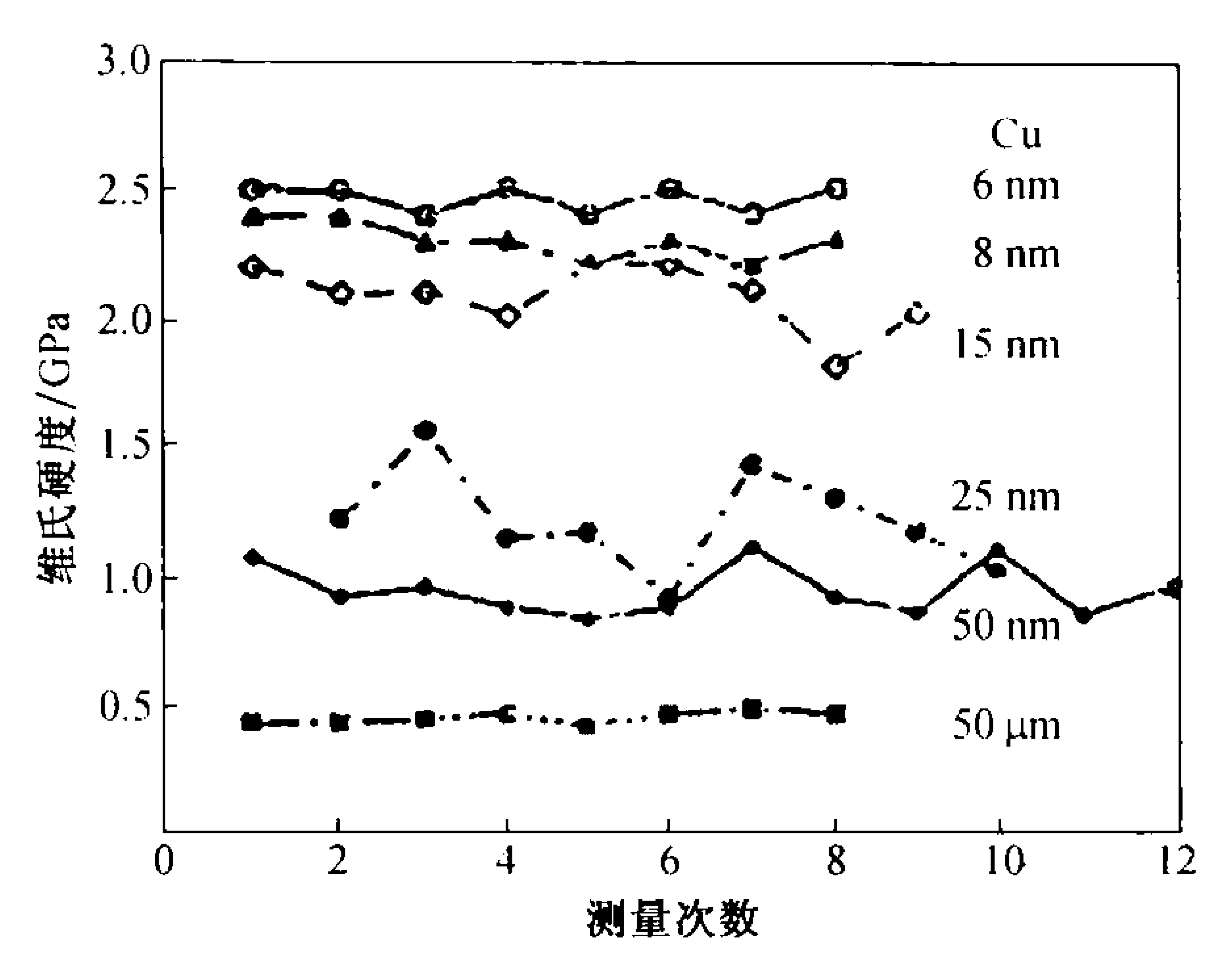


图 1-10 不同尺度 Cu 晶粒样品的维氏硬度

然而却有另一种情况，纳米粒子制成的纳米陶瓷可以表现出超塑性，这就是媒体报道中提到的“摔不碎的陶瓷碗”. 20 世纪 80 年代后期，人们发现复相陶瓷 ZrO_2/Al_2O_3，ZrO_2/莫来石、Si_3N_4，Si_3N_4/SiC 等具有超塑性[33~37]. 超塑性主要是材料中的纳米粒子界面在起作用，界面数量有一个临界值，数量太少，没有超塑性；数量过多，又会造成材料强度下降，也不能成为有用的材料. 研究得到，陶瓷材料表现出超塑性的微粒尺寸范围是 100～500 nm. 图 1-11 反映出纳米陶瓷表现出超塑性[38]，这是 1992 年德国专家 Hahn 在墨西哥坎昆(Cancun)市召开的第一届纳米结构材料国际会议上展示的成果，即由粒径为 40 nm 的 TiO_2 微粒烧结成直径为 14 mm、厚度为 0.5 mm 的陶瓷片(图中左侧样品)，在陶瓷的熔点温度以下的 750 ℃受到 250 kPa 压强的作用，从而产生拉伸形变，陶瓷片的直径延伸为 16 mm(图中右侧样品).

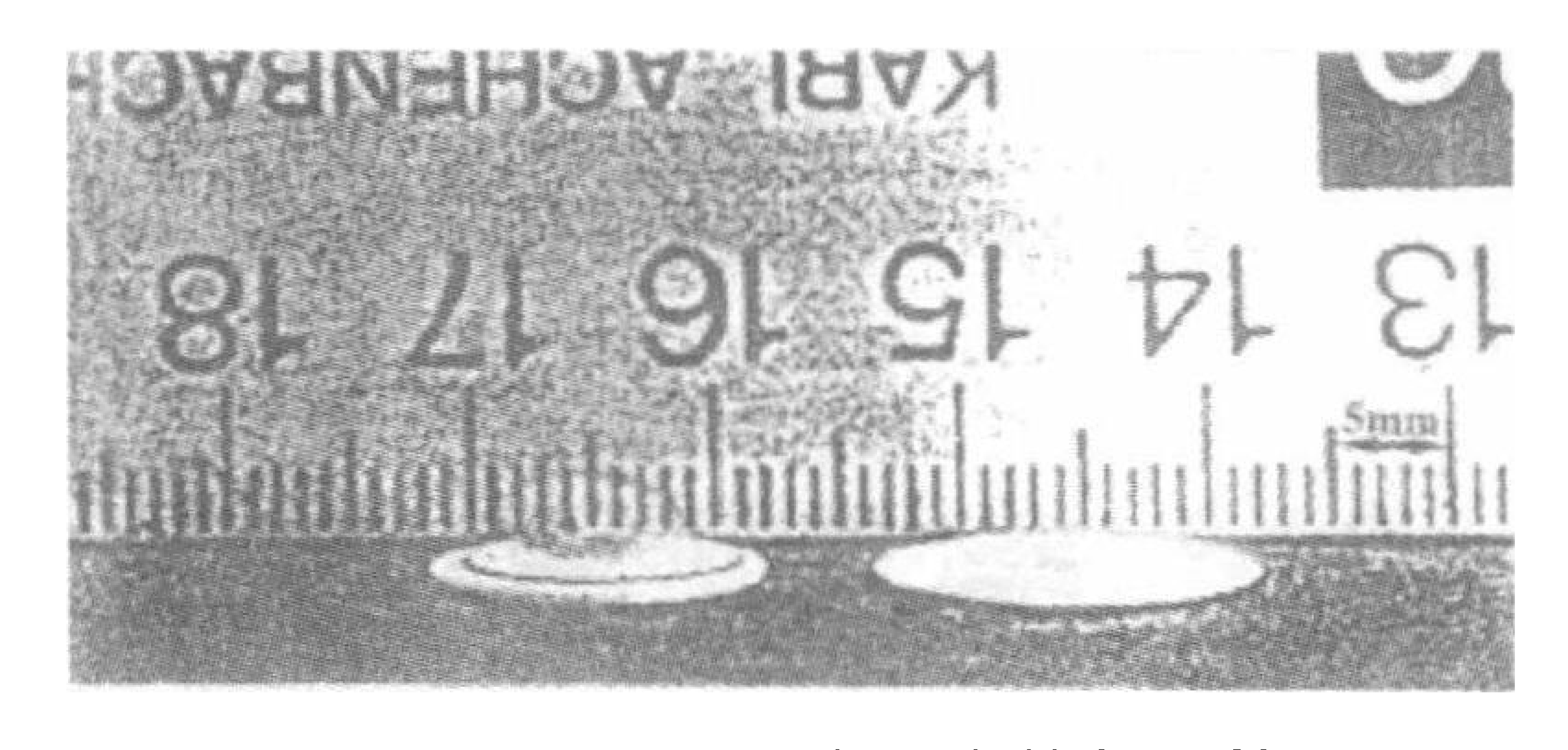


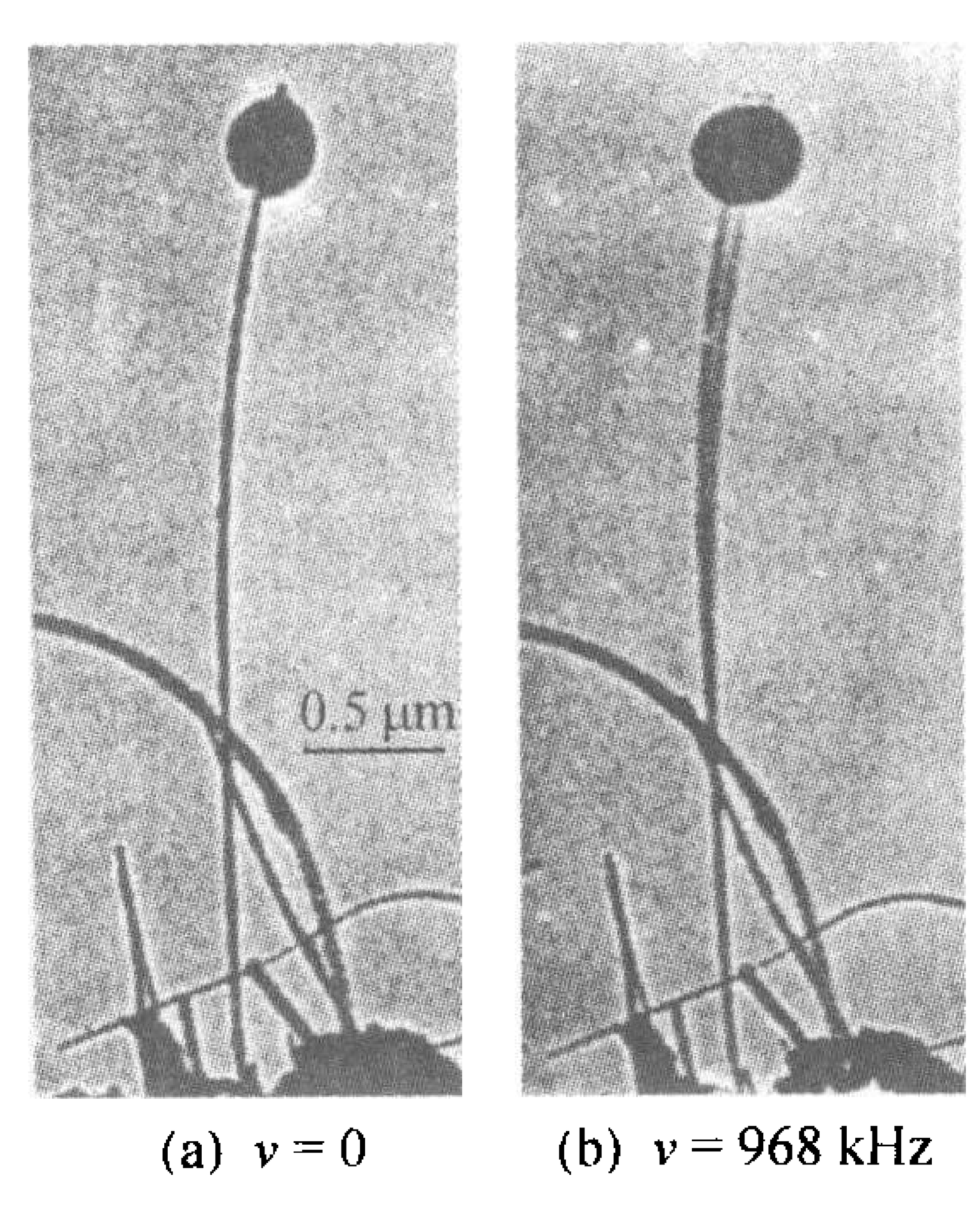
图 1-11 TiO_2 纳米陶瓷的超塑性

碳纳米管是 1991 年日本 NEC 实验室的研究员 Iijima 用高分辨电子显微镜首次观察到的[7]. 这个发现引起人们的极大兴趣，首先是碳纳米管的力学特性，理论计算表明，碳纳米管的拉力强度比钢的高约 100 倍，是目前拉力强度最大的材料[39~43]. 单壁碳纳米管可承受扭转形变，应力去除后能恢复原形，压力也不会使碳纳米管断裂.

这些力学性能使碳纳米管有了很强的应用背景，如可作为复合材料的增强剂.

现在，人们研究用碳纳米管作为高密度电子源的场发射材料[44~48]，碳纳米管还有储氢性能[49~52]，可作为清洁燃料的载体. 随着研究的深入，除碳纳米管外，人们已制备出很多其他成分的纳米管，例如 WS_2 纳米管，MoS_2 纳米管，$NiCl_2$ 纳米管等.

下面，我们看一个利用碳纳米管的力学振动原理制作“纳米秤”的例子. 秤是用来称物体质量的工具. 我国在公元前就有杆秤，其原理是利用杠杆原理把未知物与标准物（秤砣）的质量进行比较，以得出物体的质量. 测量很重的物体，可以采用化整为零的方法.“曹冲称象”的故事就是这种方法的典范：曹冲用水的浮力做参考，把大象和许多石头的质量相比较，再分别用杆秤称石头. 而另一种情况，测量很轻的东西，通常的方法是积少成多，例如要称小砂粒的质量，可以先把若干个砂粒放在一起称，然后去求得单个砂粒的平均质量. 如果要称电子的质量，人们研究出用静电力与洛伦兹(Lorentz)力的平衡关系来得到. 由上述可知，采用不同的方法可以称各种不同轻重物体的质量. 1999 年，华人科学家王中林发明了纳米秤[53]，可以称单个病毒的质量. 他在研究碳纳米管的工作中提出利用单根碳纳米管的弹性和电磁共振作用来称微小质量的设想. 碳纳米管的共振频率与其长度和管壁厚度有关，也就是说，在交变电压作用下，碳纳米管的共振频率与其质量有关，这就相当于“秤杆”和“秤砣”的作用. 图 1-12 显示在一根碳纳米管末端附着一个直径约 1/3 μm 的粒子，图 1-12(a)是没有施加电场（共振频率 $\nu=0$）的情况，图 1-12(b)是施加电场后，碳纳米管的共振频率 $\nu=968$ kHz，由共振频率可以计算出该微粒子的质量为 22×10^{-15} g，这比目前世界上最精确的秤的精度要高出 1000 倍. 它可以称单个病毒或生物大分子的质量，从而提供一种用质量来判断病毒种类的新方法. 在化学研究中，它使人们能够测量单个纳米粒子和大分子的质量，并可研究化学反应下物质质量的微小变化等.



(a) $\nu=0$　　(b) $\nu=968$ kHz

图 1-12　利用共振法测微小质量的“纳米秤”的电子显微镜图像

1.2.2 纳米材料的热学性能和应用

金属纳米粒子的熔点低于同种块体材料的熔点. 例如,平均直径为 40 nm 的 Cu 微粒的熔点为 750 ℃,而块体 Cu 的熔点为 1053 ℃. Goldstein 等[54]用 TEM 和电子衍射的方法测定了 CdS 原子团的熔点与其尺寸的关系,如图 1-13 所示.

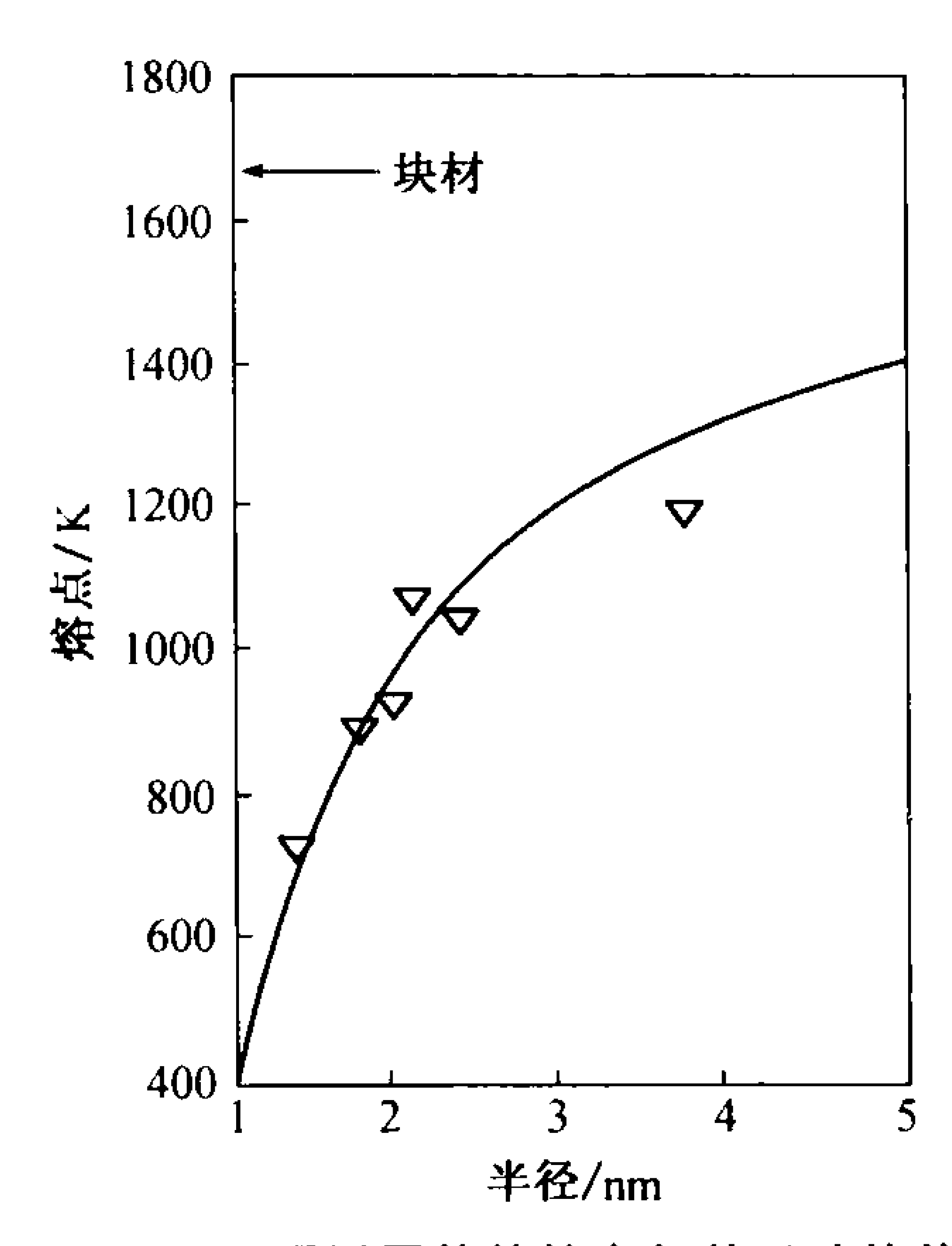


图 1-13 CdS 原子团簇的熔点与其尺寸的关系

金属纳米粒子的低熔点特性在冶金工业中有很大的应用价值. 例如,在 W 颗粒中加入质量比为 0.1%～0.5%的 Ni 纳米粒子,烧结温度可从 3000 ℃降到 1300 ℃. 又如,常规 Al_2O_3 的烧结温度是 1900 ℃,而纳米 Al_2O_3 可在 1500 ℃下烧结出致密度高于 99%的材料[55].

1.2.3 纳米材料的电学性能和应用

介电特性是材料的重要性能之一,它是材料可以带有多少电荷能力的表现. 当材料处于交变电场中,材料内部会发生极化,交替出现正负电荷,这种极化过程对交变电场存在一个滞后响应时间,即弛豫时间. 若弛豫时间长,一般会产生较大的介电损耗. 纳米材料微粒的尺寸大小对介电常数和介电损耗有很大影响,介电常数与交变电场的频率也有密切关系. 例如,TiO_2 纳米材料在频率不太高的电场作用下,介电常数先是随粒径增大而增大,达到最大值后下降,出现介电常数最大值时的粒径为 17.8 nm[56]. 一般讲,纳米材料的介电常数比同种块体材料的要大. 介电常数大的材料可以应用于制造大容量电容器[57～59],或者说,在相同电容量下可减小体积,这对电子设备的小型化很有用.

单电子晶体管是纳米粒子电学特性的又一体现.在这里,首先简单介绍一下量子隧道效应和库仑(Coulomb)堵塞.在电学里,导电是众多电子在导体内运动的表现.如果两个纳米粒子不相连,电子就不能随意在两个粒子间运动,在一定条件下,电子从一个粒子运动到另一个粒子就会像穿越隧道一样,若电子的隧道穿越是一个个发生的,则会在电压-电流关系图上表现出台阶曲线,这就是量子隧道效应.如果两个纳米粒子的尺寸小到一定程度,它们之间的电容也会小到一定程度,以至于电子不能集体传输,只能单电子或少量几个电子传输,这种不能集体传输电子的行为称为库仑堵塞.当纳米粒子的尺寸为 1 nm 时,我们可以在室温下观察到量子隧道效应和库仑堵塞,当纳米粒子的尺寸在十几纳米左右时,必须在极低的温度下才能观察到这些现象,例如低于 −196 ℃.利用量子隧道效应和库仑堵塞,人们可以研究纳米电子器件,其中单电子晶体管是重要的研究课题.

图 1-14 是单电子晶体管的结构示意图,其中阴影部分是连接库仑岛与金属引线的隧道结,库仑岛是半导体纳米粒子或金属纳米粒子.在两端的金属引线上加入电压 V,输送和接收电子的两个电极分别作为"源"和"漏",电子从"源"到"漏"的过程是单电子隧穿过程和库仑堵塞过程,l 是电子传输距离,R 和 C 分别表示电阻和电容.库仑岛的一侧有另一个电极,称为"栅","栅"电极 V_g 起控制作用."源"和"漏"电极间的电容 C_g 越小,则 V_g 对隧穿电流的控制越强.

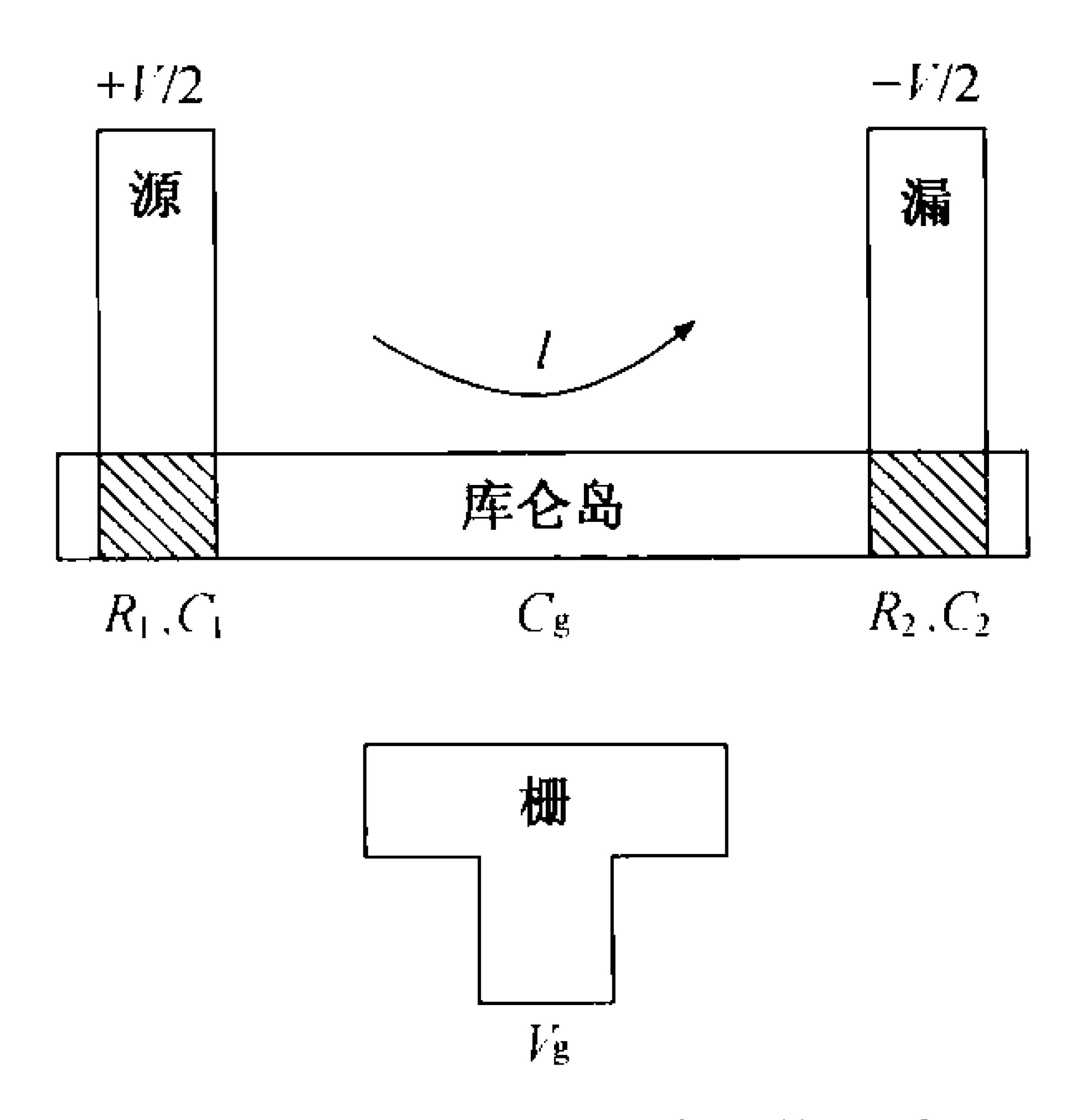


图 1-14 单电子晶体管结构示意图

由于单电子晶体管的耗电极小,且体积极小,可以使大规模集成电路的集成度提高几个数量级,这将会引起 21 世纪电子设备的重大变革[60~64].单电子晶体管"库仑岛"上存在或失去一个电子的状态变化可以作为高密度信息存储的记忆单元,为高密度信息存储开辟了一条新的道路.

2001 年 2 月,德国某科研机构报道了利用单个电子作为纳米电路开关的研究,该项研究取得了初步进展.现行的普通硅芯片半导体电路中,微晶体二极管通

过电路的接通和断开分别代表二进制中的“1”和“0”，实现这样一个过程大约需要几万个电子. 而德国科学家在研究中发现，由 55 个 Au 原子在平面分布形成的“纳米簇”可达到同样的功能，而且实现电路的接通和断开只需要几个电子. 该项目的研究者之一、埃森(Essen)大学的施密特(Schmit)教授认为，单电子纳米开关电路有可能成为未来更小、更精确、耗能更低的芯片的基础. 目前，全世界的计算机超过 1 亿台，如果以每台消耗功率 100 W 估算，那么仅为计算机供电就需要 10^{10} W. 如果单电子纳米开关电路成为芯片的生产标准，电能消耗至少可以降到目前的 1/10 000，更不用说单电子开关在速度和准确性上的优势了.

数据存储密度是计算机发展的一个重要标志. 一般的磁盘存储密度为 10^7 bit/in^{2}①，光盘出现后，存储密度提高到 10^9 bit/in^2. 人们曾试图通过减小磁性材料的粒子尺寸继续提高磁盘的存储密度，但受到超顺磁性的限制，而纳米技术的发展突破了这种限制[65,66]. 1995 年量子磁盘的问世，使存储密度达到 4×10^{11} bit/in^2，将来的纳米技术还可以把存储密度进一步提高. 早在 1959 年，诺贝尔化学奖得主、英国科学家费恩曼(Feynman)说，如果一个英文字母能缩小到 100 个原子的大小，那么 25 000 页的《大不列颠百科全书》(*Encyclopaedia Britannia*)就可以缩小到一个大头针的针尖大小. 这个预言正随着扫描隧道显微学和原子力显微学的发展而变成现实. 北京大学纳米科学与技术中心的研究人员[67]利用扫描探针显微镜(scanning probe microscope，简称 SPM)同步加工技术在 10 μm×10 μm 尺寸的 Au-Pd 合金上书写了唐诗：“春眠不觉晓，处处闻啼鸟，夜来风雨声，花落知多少”，如图 1-15 所示.

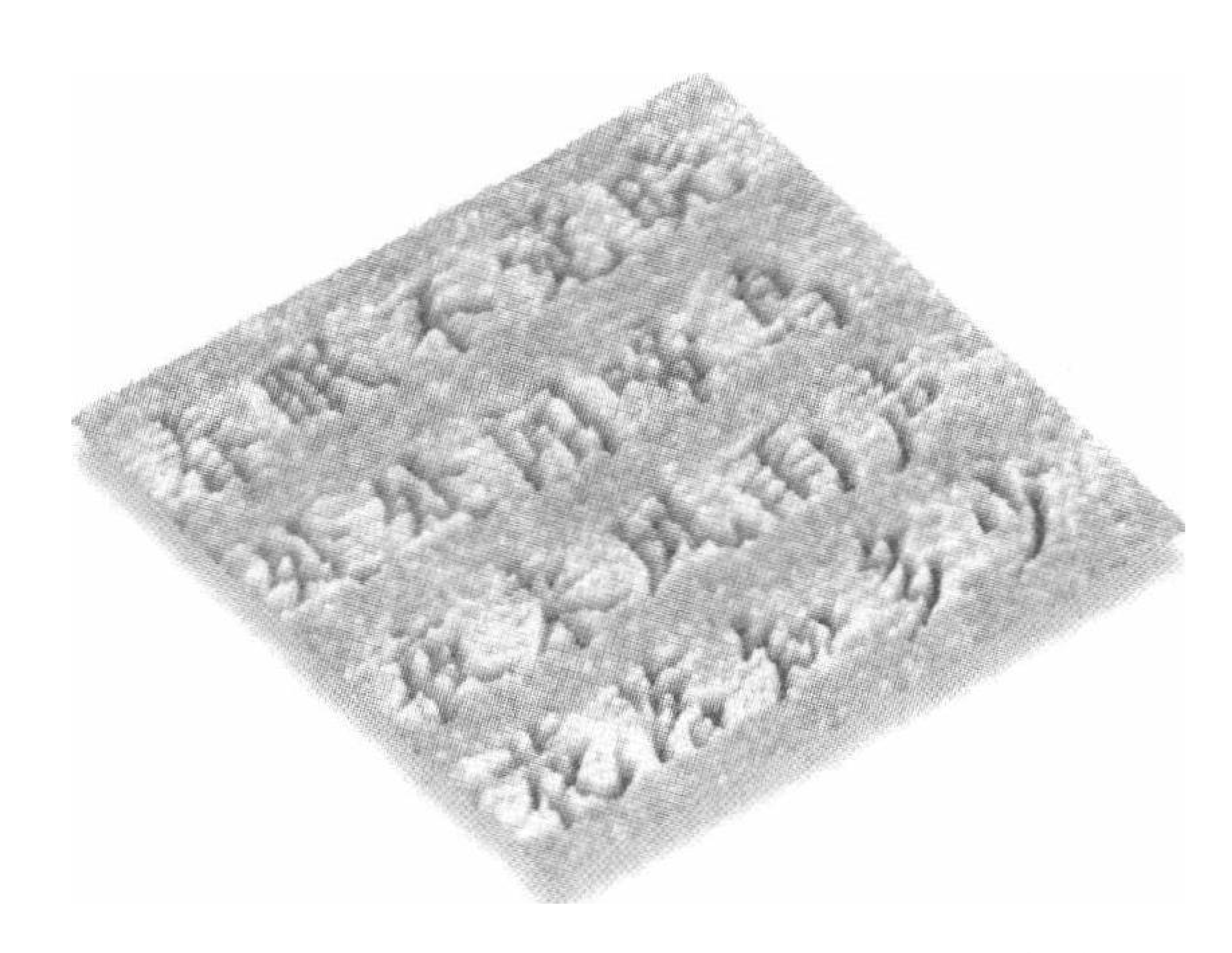


图 1-15 写在 10 μm×10 μm 尺寸上的唐诗

① “in”是“英寸”的单位符号. 1 in^2 = 645.16 mm^2.

随着电子元件尺寸的不断减小，最小的功能团就是单分子. 人们想到用分子来做电子元件、接线和记忆单元[68~70]. 例如，先使一个生物基因 DNA(全称 deoxyribonucleic acid，脱氧核糖核酸)分子具有导电性能，接着制造出单分子开关和逻辑单元，最后把分子单层自组装成薄膜而形成集成电路. 人的大脑是最发达的生物计算机，它在超低功耗下工作. 据有人估计，人脑有 10^{14} 个运算器，每秒可进行 10^{16} 次运算. 1 g 的 DNA 分子可以存储下中国国家图书馆内所有资料，由此可以设想纳米科学与技术在未来可能发挥出的威力.

美国加利福尼亚(California)大学的研究人员制备出一种纳米电池，把 100 个这样的电池放在一起，也不过只有一个人体细胞大小. 该电池是用扫描隧道探针把 Cu 和 Ag 纳米粒子组装在石墨表面而构成的，输出电流可达 mA 数量级，电压有 0.2 V，可连续放电 45 min. 利用这种纳米电池，可以研究单个生物蛋白质在电场中的生物过程，进而揭示生命的奥秘.

1.2.4 纳米材料的光学性能和应用

大家都知道，Au 的颜色是金黄色，Ag 是银白色，但是，当它们以纳米粒子形式存在时，都呈现相同的深灰色，这是由于纳米粒子的光吸收系数大而光反射系数小的缘故. 一般地，金属纳米粒子对光的反射率低于 10%. 利用此特性，可把金属纳米粒子薄膜作为高效光热材料、光电转换材料、红外隐身材料，还可以制作红外敏感元件等.

人们发现，对于某些原来不能被激发发光的材料，当使其粒子小到纳米尺寸后，可以观察到从近紫外光到近红外光范围内的某处激发发光现象[71~73]，尽管发光强度不算高，但纳米材料的发光效应却为设计新的发光体系和发展新型发光材料提供了一条道路，特别是纳米复合材料更显优势. 2000 年，北京大学报道了埋藏于 BaO 介质中的 Ag 纳米粒子在可见光波段光致荧光增强现象[74]. 实验中，Ag 薄膜和 Ag-BaO 薄膜中的 Ag 含量是相同的，两种薄膜中的 Ag 纳米粒子的平均直径都是 20 nm. 室温下采用紫外光激发，纯 Ag 纳米薄膜的光致荧光发射谱有两个峰值，峰的中心分别位于红光波段和蓝紫光波段处；Ag-BaO 薄膜的光致荧光发射谱相对于纯 Ag 纳米薄膜的有明显增强，其中在红光波段增强了 9 倍，在蓝紫光波段增强了 19 倍. 在这两种纳米薄膜的荧光发射中，均是 Ag 纳米粒子起“主角”作用，当 Ag 纳米粒子受到 BaO 介质围绕后，更有利于对光子的吸收并转换为荧光发射.

现代社会是离不开信息通讯的，我们每个人都感受到打电话、看电视的好处. 光纤通信可以大大扩展通话的线路数量，实验室里现已可以模拟用一根光纤容纳全世界所有人同时通话. 掺杂纳米粒子的光纤对光的损耗可以大大降低，通话的质量从而得以提高. 另外，纳米材料的荧光效应可以应用于电视的显示屏，把它变成一个大平面，悬挂在墙壁上，给人一种在电影院里观看画面的效果.

红外吸收材料在日常生活和军事上都有较大应用，一些纳米粒子具有较强的吸收红外光的特性[75~77]，如纳米 Al_2O_3、纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 等的复合粉，把它们添加到纤维中制成衣服，对人体自身发射的红外线有较强的吸收作用，可以增加保暖性能，从而可以减轻衣服的重量（有人估计可减轻 30%）. 在军事上，用这种纤维制成的衣服对人体发出的红外线有屏蔽作用，可以防止对方红外探测器发现己方战士的行动，达到红外隐身效果.

此外，纳米 C_{60} 和 C_{70} 的溶液具有光限性，即当光强较小时，溶液是透明的，当光强超过某一强度后，会变为不透明. 这一性能可以应用于强光保护敏感器.

1.2.5 纳米材料的光电性能和应用

光具有波动性和粒子性，即波粒二象性. 当光照射到材料上，若材料吸收光子的能量并转换为其内部电子的动能，这就是光电效应. 由光子激发生成的电子称为光电子. 材料内部的电子接收光子的能量，从而获得了运动的能量，开始向周围运动，电子要想跑出材料的表面，必须有足够的动能，克服势垒高度（就像跳高运动员一样，有的人可以跳过某一高度，有的人跳不过去），跳过势垒高度的电子就能跑到真空中去，否则只能在材料内部运动. 光电效应分为内光电效应和外光电效应：太阳能电池材料属于内光电效应材料，光电子在材料内部输运；光电发射薄膜属于外光电效应材料，光电子逸出材料表面被激发到真空，并被材料之外的收集极所接收. 纳米材料在光电转换效应方面有很多特有的性能，当金属纳米粒子埋藏于半导体介质中，电子较容易逸出薄膜表面而发射到真空中去.

电子从受到光的照射开始运动，直至跑出材料表面进入到真空中，这样一个过程是需要时间的，有的材料需要时间短，有的材料需要时间长，这个过程所需要的时间就称做光电时间响应. 半导体材料的光电时间响应多为 ns 数量级，而对于纳米薄膜材料，光电时间响应就快得多. 北京大学论证了金属纳米粒子复合介质薄膜的光电时间响应，指出 Ag 纳米粒子埋藏于 Cs_2O 半导体介质中的薄膜在近红外光作用下，其时间响应为 50 fs（$1\ fs=10^{-15}\ s$）[78]，这比普通半导体光电薄膜的时间响应快了约 10 000 倍，可见这种薄膜应用于超短激光脉冲检测方面的优越性. 50 fs 是什么含义呢？大家知道，光的速度是最快的，约为 3×10^5 km/s，相当于每秒钟绕地球赤道 7.5 圈. 光传播 1 m 的距离只需要 3.3×10^{-9} s（即 3.3 ns），传播 1 mm 的距离只需 3.3×10^{-12} s（即 3300 fs），所以 50 fs 比光在细头发丝直径（约为 0.1 mm）方向上传播所用的时间还短. 超快时间响应的薄膜材料有广泛的应用前景. 人们常说"一寸光阴一寸金"，"一寸金"可以用尺子去测量，"一寸光阴"的测量意味着测量光走一寸距离所需要的时间，这就涉及具有超快时间响应的光电薄膜材料. 当前在军事上，为跟踪高速飞行的导弹，需要高精度的探测器件，时间就决定生与死，时间

就决定胜与负，人们需要研究超快时间响应的光电薄膜材料.

对于金属纳米粒子埋藏于半导体介质中的薄膜，由于金属纳米粒子与介质间的相互作用以及纳米粒子的表面效应和量子尺寸效应，使这种薄膜具有独特的光学、电学和光电转换性能. 在激光脉冲作用下，它具有多光子光电发射[79]；在飞秒超短激光脉冲作用下，它表现出超快时间响应的光学瞬态弛豫[80~82]. 这类薄膜在超高速光学和超快光电子器件中有很强的应用背景.

大家知道，太阳能电池可以把光能转换为电能. 这是一种内光电效应的材料，有着广泛的应用，如有的计算器用太阳能电池. 单晶 Si 是一种具有高转换效率的太阳能电池材料，普通单晶 Si 的光电转换效率是百分之十几，不过单晶 Si 的价格比较贵. 人们在不断地研究新的太阳能电池，现已发现，Si 纳米晶材料有很好的内光电转换性能，理论上的光电转换效率可以达到 14%[83]，目前在工业生产上已达到 6%以上. 后来，科学家们又发现 ZnO，Fe_2O_3，SnO_2，CdSe，WO_3 等很多纳米晶材料都有优良的光电转换性能. 纳米技术为人类利用太阳能开辟了新的道路.

1.2.6　纳米材料的磁学性能和应用

有人研究发现，鸽子、蝴蝶、蜜蜂等生物体内存在磁性纳米粒子，它使这些生物能在地球磁场中分辨方向. 磁性纳米粒子是一个生物罗盘(生物罗盘是大小约为 20 nm 的磁性氧化物). 纳米粒子的磁性可以比同种块体材料的高出许多，例如直径为 20 nm 的纯 Fe 纳米粒子的矫顽力是大块 Fe 的 1000 倍. 利用磁性纳米粒子的高矫顽力，可以做成高密度存储磁头等器件. 但是，并非磁性纳米粒子的尺寸越小，磁性越高. 当 Fe，Co，Ni 等磁性材料的纳米粒子小到一定值后，反而会失去磁性，变成顺磁体，这里有一个临界值. 图 1-16 是 Ni 纳米粒子的矫顽力 H_c 与直径 d 的关系曲线[84]. 当 Ni 纳米粒子的 $d<7$ nm 后，$H_c \to 0$，这就意味着薄膜材料进入超顺磁状态. 从图 1-16 可以看到，当纳米粒子尺寸大于超顺磁临界值时，则呈现高矫顽力，并且有一峰值，当 $d=68$ nm 时 H_c 最大.

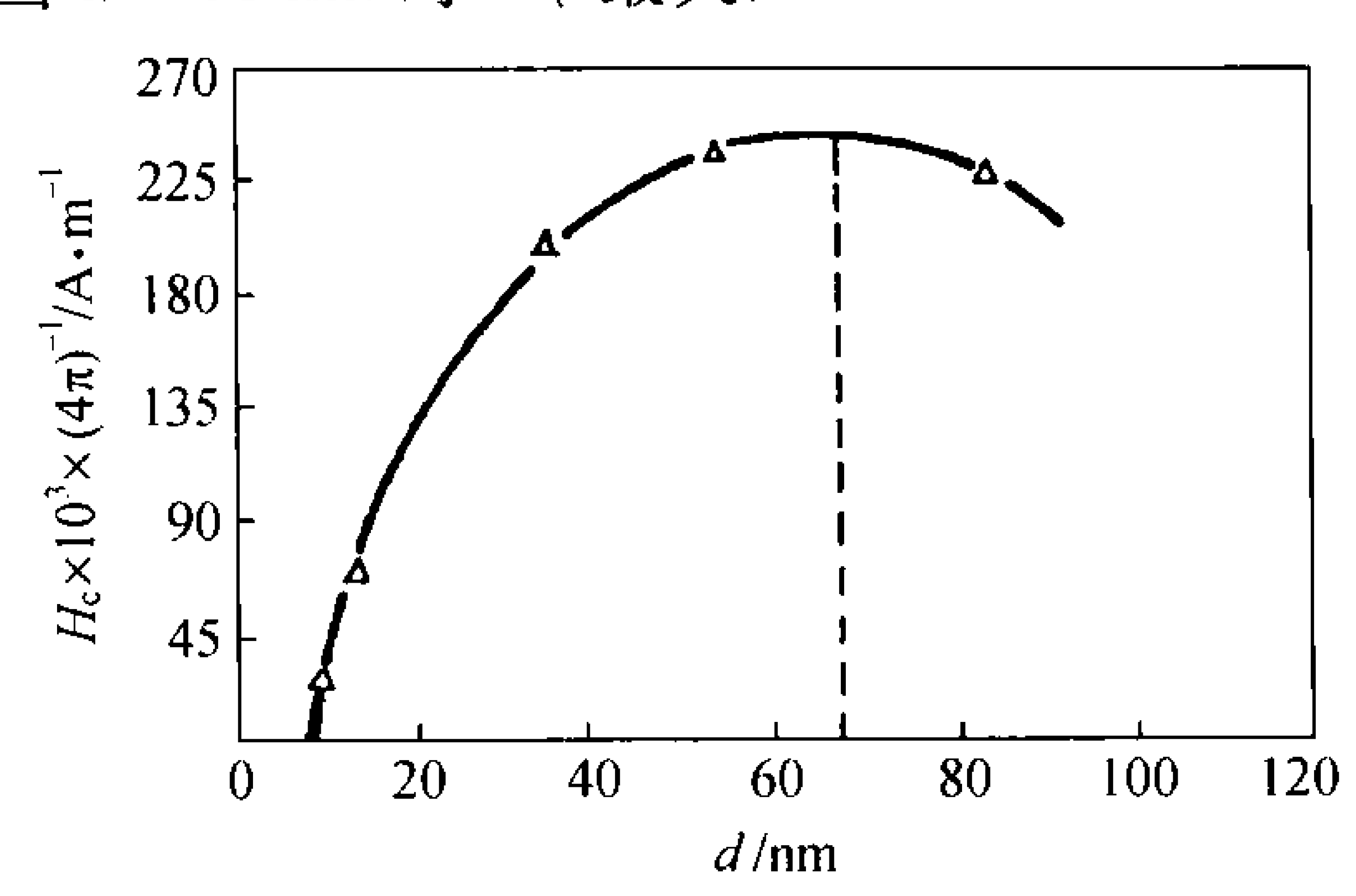


图 1-16　Ni 纳米粒子的矫顽力 H_c 与直径 d 的关系

还有一个很有意思的现象是多层纳米薄膜的巨磁电阻效应. 所谓磁电阻是指导体在磁场中电阻 R 的变化,用 $\Delta R/R$ 表示. 普通非磁性纯金属导体的磁电阻很小,大约只有 1/10 000,普通磁性金属材料的磁电阻只有约 1/100. 1988 年,Fert 等[85]在 Fe/Cr 金属多层膜中发现磁电阻高达 50%,引起人们的极大重视,这样的磁电阻称为巨磁电阻. 若 Fe/Cr 多层膜在 GaAs 基底上外延生长得到的是超晶格结构材料,且各层膜的厚度都是纳米尺寸,它将呈现更好的巨磁电阻效应. 中国科学院物理所[86~89]近年来研究了 $Cr/[FeNi/CuCo/Cu]_n$ 等多层膜的巨磁电阻效应,发现巨磁电阻可达 90%,而且稳定性很好.

巨磁电阻材料可以用于制作磁头,检测微弱磁场以及制作超导量子相干器等. 1994 年,IBM 公司曾做实验,用巨磁电阻材料的磁头存取数据,把磁盘记录密度一下子提高了 17 倍. 此外,巨磁电阻效应可应用于测量位移、角度等传感器中,也可应用于数控机床、非接触开关、旋转编码器中,它们具有体积小、功耗低、可靠性高和能工作于恶劣条件等优点. 巨磁电阻效应另一个重要应用是制作超微弱磁场探测器,它在生物磁场探测、矿物探测和工业产品无损探测等方面都有重要作用.

近年来,纳米电冰箱经常被媒体提到,它是由纳米磁致冷复合材料制成的,它的基本原理是绝热退磁效应: 假设在某温度以下以等温方式加入外磁场,工作物质的磁偶极子将沿着与外磁场一致的方向排列,整个体系变得有序了,所以熵减少了;如果把工作物质与环境隔绝,并去除磁场,整个体系就会等熵地降温,连续循环这样的步骤,便可以达到致冷的目的. 1997 年,我国科学家[90]获得磁熵大的 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 钙钛矿化合物材料,这种物质是纳米结构;人们又发现 $La_{0.75}Sr_{0.25}CaMnO_3$ 在室温附近存在相当大的磁熵变化. 研究工作正向实现纳米磁致冷电冰箱的目标靠近.

1.2.7 纳米材料的超导性能和应用

超导现象是指在低于一定温度后某种材料的电阻消失的现象. 超导的另一个基本特征是完全抗磁性. 先把一个环状的样品放在垂直于环平面的磁场中,温度降低到临界值以下,然后撤去磁场,这时在环内产生感生电流,若样品仍存在电阻,感生电流将会不断衰减到零;若样品处于超导状态,则感生电流的强度不衰减,可以在环状超导体内长久流动. 超导现象是 1911 年被昂尼斯(Onnes)首先发现的. 普通金属的超导性出现在低于 9 K(−264 ℃)的温度. 超导性除了要满足临界温度的要求外,还存在一个临界电流的要求,电流越大,越不容易出现超导性. 现在,人们关注的问题主要是制备出具有高临界温度的材料. C_{60} 出现后,测到掺 K 的 C_{60} 超导临界温度 $T_c=18$ K(−255 ℃),后来,许多掺有各种金属的 C_{60} 超导体制备成功[91,92],最好的结果是 $Rb_{1.0}Tl_{2.0}C_{60}/C_{70}$ 纳米材料,它的临界温度是 48 K(−225 ℃),这种材料属于高温超导材料.

超导材料可以满足于大电流传输的需要,如用于需要通过大电流的电线,超导电线不会因电流大而发热,既不损耗电能,又不会因发热造成安全隐患. 若采用超导材料制作电子加速器的加速腔体,则腔体的尺寸大大缩小. 现在,人们已设计出超导磁悬浮高速列车,这将缩短人们旅行花费的时间. 纳米材料的超导性能在将来会有广泛的应用前景.

1.2.8 纳米材料的化学性能和应用

纳米材料与普通材料相比,表面积要大得多,处于表面和界面上的原子数已与体内原子数可比拟(即高比表面积),它使纳米材料的化学活性变得很特殊,在催化作用方面表现尤为突出. 图 1-17 给出了金红石结构的 TiO_2 材料催化 H_2S 脱硫的催化活性比较[93]. 由图中看到,曲线Ⅰ的脱硫效果比曲线Ⅱ好得多,这是纳米相材料所表现出的优越性能. 再如,用载体为 Si 的纳米粒子做催化剂时,粒子直径小于 5 nm 时,催化效果增强,在丙醛的氢化反应中反应呈选择性上升,使丙醛到正丙醇氢化反应优先进行,而使脱羰引起的副反应受到抑制.

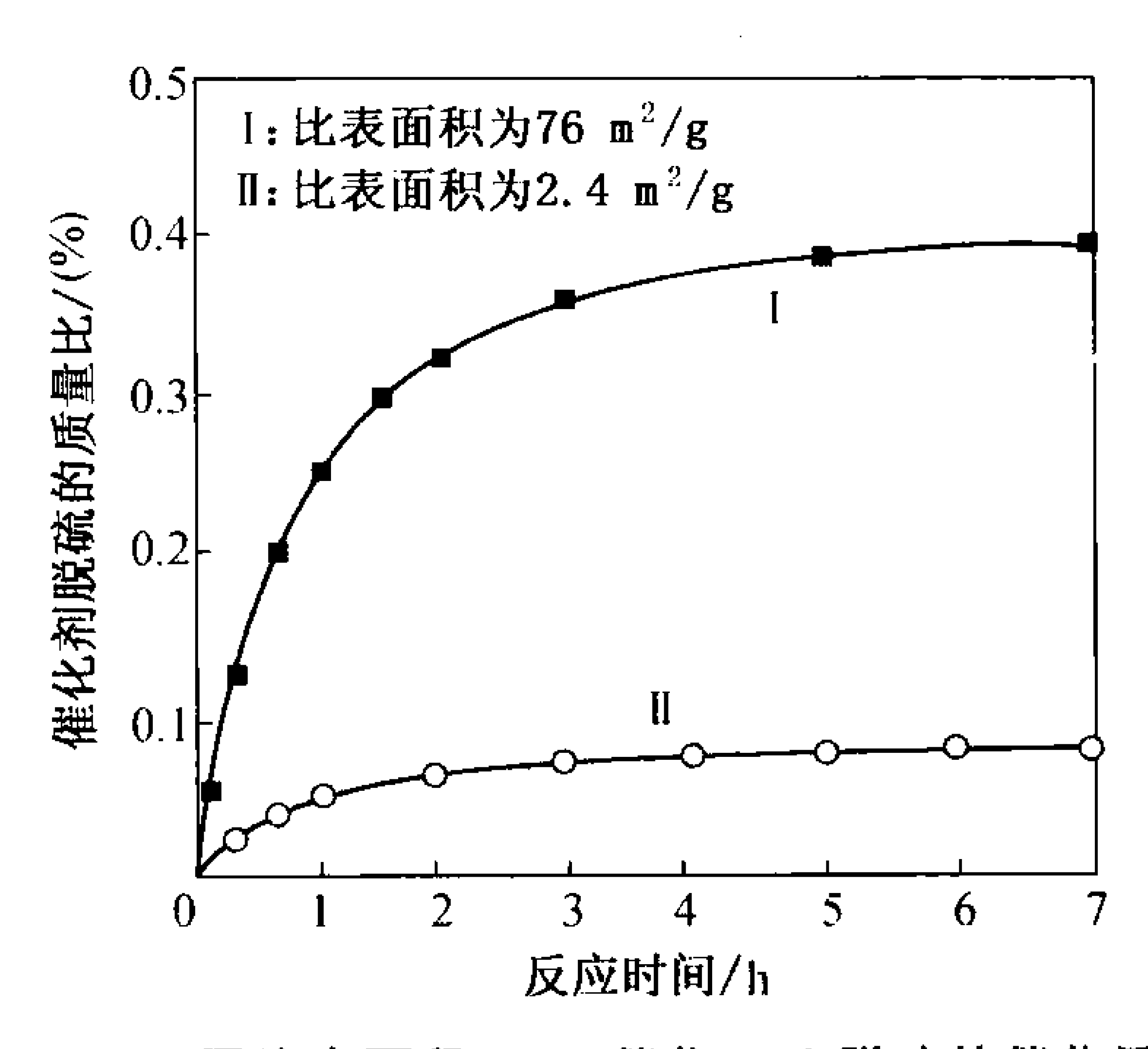


图 1-17 不同比表面积 TiO_2 催化 H_2S 脱硫的催化活性

纳米半导体材料的光催化作用也是近年来研究的热门课题[94~97]. 光催化是指在光照射下,材料把光能转变为化学能,促进有机物的降解. 目前研究的半导体光催化剂有 TiO_2,ZnO,CdS,SnO_2 等十几种,这些材料都有光催化降解有机物的功能,对改善我们居住的地球环境有很大益处,其中纳米 TiO_2 不仅具有很高的光催化活性,而且有耐酸碱腐蚀的优点,适合作为净化水的光催化剂. 研究表明,通过对纳米半导体材料采用敏化、掺杂、表面修饰等方法,可以改善其光吸收和扩展其光谱响应范围. 减小半导体催化剂的微粒尺寸,可以显著提高其光催化效果. 纳米半导体光催化材料可应用于污水处理、工业废气净化、汽车尾气净化等,它们有很大

的潜在经济效益和社会效益.

纳米粒子有较大的比表面积和较高的表面活性,因此对周围环境十分敏感(如光、温度、气体成份、湿度等),这样,在各种传感器中纳米材料被广泛应用[98~100],如检测酒精的气体传感器、预防火灾的烟雾传感器、探测煤气泄漏的 CO 气体传感器等.不同元素掺杂的 ZnO,SnO_2 等薄膜是重要的传感器材料.

纳米粒子在燃烧化学和催化化学中起着很大的作用.例如,在火箭发射的固体燃料推进剂中添加约 1%(质量)的超细 Al 或 Ni 微粒,则每克燃料的燃烧热可增加一倍;超细硼粉、高铬酸铵粉可以作为炸药的有效催化剂.纳米粒子用做液体燃料的助燃剂,既可提高燃烧效率,又可降低排污.

在催化反应中加入金属纳米粒子,可以改善催化效果.例如,直径为 30 nm 的 Ni 可把有机化学加氢/脱氢反应速度提高 15 倍.最近日本利用 Pt 纳米粒子作为催化剂放在 TiO_2 的载体上,在甲醇与水的溶液中通过光照射成功地制取了氢气,产出率比原来提高了数十倍.

纳米材料的体系是丰富多彩的.如果从纳米科学与技术的各个分支领域来讲,纳米材料涉及纳米物理学、纳米电子学、纳米化学、纳米生物学等.纳米材料的研究往往需要现代物理、化学等多学科的相互结合,同时也与纳米检测设备和技术紧密相连.

综上所述,纳米材料科学充满了机遇和挑战.纵观纳米材料的研究进程,我们不难发现,随着纳米材料的研究内容不断扩大,基础研究和应用研究都成为关注的热点.纳米材料的制备方法也在不断前进,从控制粒子尺寸和形状到控制界面,再到控制形成薄膜和设计复合体,现在纳米体系的自组装也加入了研究行列(如纳米阵列体系、纳米镶嵌体系等),目标是制备纳米器件.

历史的车轮把人类从混沌初开的时代带入 21 世纪.蒸汽机的发明给人类带来了巨大的动力,把农业经济推向了工业经济;电的发明又一次给人类带来了重大的社会变革;到了 20 世纪末,人类进入了信息时代;纳米科学与技术给我们带来了新的发展领域,前景无限广阔.纳米材料日新月异,它们的神奇性能正在被开发.我国已在纳米材料的若干方面取得了很出色的研究成果.

但是,我们也应该清醒地看到,纳米材料的研究目前大多尚在实验室阶段,还有很多问题需要解决.我们相信,通过孜孜不倦的探索,纳米材料的研究会有新的突破,纳米材料将会服务于人类,拓展我们的新生活.

§1.3 纳米薄膜

新型薄膜材料对当代高新技术起着重要的作用,是国际科技研究的热门学科

之一.开展新型薄膜材料的研究,直接关系到信息技术、微电子技术、计算机科学等领域的发展方向和进程.目前,对薄膜材料的研究正在向多种类、高性能、新工艺等方面发展,其基础研究也在向分子层次、原子层次、纳米尺度、介观结构等方向深入,新型薄膜材料的应用范围正在不断扩大.

薄膜在日常生活中随处可见,例如塑料薄膜、金属箔、涂漆形成的涂层膜等.在材料学中,薄膜材料既包括人眼可观察到厚度的薄膜,也包括人眼不可分辨(人眼对 1 μm 以下的尺寸是无法分辨的)厚度的薄膜,后者如照相用的胶卷上的感光薄膜层、光学镜头上的增透膜、半导体器件中的绝缘层等.薄膜厚度在 1 μm 以下时,该薄膜一般是不能独立存在的,而需要有一基底支撑这种薄膜,例如,胶卷是感光薄膜的基底,玻璃镜片是增透膜的基底.纳米薄膜由于膜层很薄,均需要有基底支撑,基底材料的选择应以对纳米薄膜本身的性能不产生负面影响为准.

薄膜材料是材料学领域的重要研究内容之一.它涉及物理、化学、电子、生物、冶金等各个学科,在电子器件、光学器件、航空航天、国防等各方面均有广泛应用,已形成独立的薄膜材料学.

1.3.1 纳米薄膜的分类

按照薄膜材料的成分,纳米薄膜大体上可以归纳为以下几种:

(1) 金属薄膜、金属化合物薄膜、金属混合物薄膜,例如金属电阻薄膜、镀着闪亮反光的 Cr 薄膜等;

(2) 半导体薄膜,例如超晶格薄膜、GaAs 薄膜等;

(3) 氧化物薄膜,例如 ZnO 薄膜、TiO_2 薄膜等;

(4) 无机薄膜,例如起着绝缘层作用的 SiO_2 薄膜、有导电性能的 C 薄膜等;

(5) 有机薄膜,例如聚乙烯薄膜、LB(全称 Langmuir-Blodgett)薄膜等;

(6) 复合薄膜,例如金属与半导体的复合薄膜、无机物与有机物的复合薄膜等.

按照薄膜材料的结构,纳米薄膜大体上可以归纳为以下几种:

(1) 单层薄膜,例如 $Ag\text{-}Cs_2O$ 薄膜;

(2) 多层薄膜,例如带有周期多层结构的超晶格薄膜;

(3) 纳米薄膜,例如金属纳米粒子埋藏于半导体的薄膜等.

按照薄膜材料的功能,纳米薄膜大体上可以归纳为以下几种:

(1) 力学功能薄膜,例如硬质薄膜:金刚石薄膜、C_3N_4 薄膜等;

(2) 热学功能薄膜,例如热敏薄膜、阻热薄膜等;

(3) 电学功能薄膜,例如导电薄膜、超导薄膜、电学双稳态薄膜等;

(4) 光学功能薄膜,例如滤色薄膜、反光薄膜等;

(5) 光电功能薄膜,例如光电发射薄膜、光电转换薄膜等;

(6) 磁学功能薄膜,例如巨磁电阻薄膜、顺磁薄膜等;

(7) 电磁功能薄膜,例如隐身飞机表面涂层薄膜等;

(8) 声学功能薄膜,例如声表面波薄膜等;

(9) 分子功能薄膜,例如气敏薄膜等.

1.3.2 纳米薄膜的功能

不同功能的薄膜都有着广泛的应用,以下举几种纳米功能薄膜加以说明.

硬质薄膜的研究在工业生产中提高运转部件表面耐磨性方面具有重要的应用背景.如何使硬度最高的金刚石形成好的薄膜,多年来一直是人们追求的目标.对于自由空间热丝法气相生长金刚石温度场和流场的模拟计算和实验研究,揭示了温度场不均匀性、热阻塞和热绕流现象是造成金刚石薄膜层质量波动和生长速率低的重要原因.对多种工作模式流场的模拟和对形核、生长及膜层质量的实验研究结果表明,通过合理选择反应器结构和生长条件,可以控制反应状态参数空间场,实现金刚石薄膜大面积高速生长.这为设计工业型气相生长金刚石反应器提供了依据,展示了生长金刚石薄膜的发展前景.

光信息存储是利用调制激光把要存储的数字信息记录在由非晶材料制成的记录介质上,这是"写入"过程.取出信息时,用低功率密度的激光扫描信息轨道,其反射光通过光电探测器检测、解调以取出所要的信息,这是"读取"过程.这种在衬盘上沉积有记录光学信号薄膜的盘片叫做光盘.它比磁盘存储密度高 1～2 个数量级,有较高的数据读、写速率(可达 Mb/s 数量级).因记录介质封入保护层中,激光的写入和读取都是无机械接触的过程,所以有很长的存储寿命.光盘的常用记录介质被制成三层消光反射结构:先在基底上沉积高反射 Al 膜,再沉积一层透明的 SiO_2 层,最后沉积 Te 薄膜.Te 层在较强激光束的作用下烧蚀成信息坑,用来记录信息.当 SiO_2 层的厚度满足 $n\lambda/4$ 时(λ 为激光波长,n 为正整数),可使在 SiO_2-Al 界面反射后透出的光线与在 Te-SiO_2 界面反射透出的光线相干抵消,这就在光盘无记录区实现"消反";在记录区,由于坑孔的存在而解除消反,因而在播放光盘时信号的对比度得到提高.

当今,信息存储已被普遍应用,存储密度日新月异地快速提高,这在很大程度上有赖于磁性薄膜的研究成果.人们通过对铁磁金属/非磁金属多层膜和铁磁金属/非金属隧道结的层间耦合及巨磁电阻进行的理论研究和实验研究,提出了单带紧束缚电子模型,研究了温度关系并给出经验公式,提出了新的非共线层间耦合理论以及随层厚振荡的自洽理论,预言了电子自旋极化共振隧穿和高巨磁电阻现象.人们在 Co/Cu 多层膜中观察到耦合作用随缓冲层厚度的周期变化,并用 Cu 核磁

共振方法在 Fe/Cu 多层膜中验证了层间耦合引起的自旋极化及其空间振荡分布.人们还研究了几种新型多层结构和自旋阀膜的磁性及巨磁电阻薄膜,观察到室温下巨磁电阻为正值(达 15%),还获得了 110%和 38%的巨磁电感比和巨磁阻抗比,这类薄膜具有很大的应用价值.

自 1986 年稀土(rare earth,简称 RE)元素氧化物高温超导材料被发现以来,曾掀起世界范围的超导研究热潮.除典型的稀土元素氧化物 YBaCuO 之外,还陆续发现了 BiSrCaCuO 和 TiBaCuO 的非稀土元素氧化物超导材料.超导体在电子学方面的美好应用前景鼓舞着人们更加重视超导薄膜的研究.例如,用超导薄膜可制成微波调制、检测器件,超高灵敏的电磁场探测器件,超高速开关存储器件.目前研究的重点是提高薄膜的超导参量,制备出结构和参量稳定的超导薄膜.在探讨高 T_c(超导临界温度)相结构及其形成规律的同时,也在深入研究多晶薄膜的超导机理.

光电薄膜是重要的信息功能材料,它把光信号转变成电信号.红外材料在军事需求下迅速发展,如红外辐射材料、红外光学材料、红外探测材料、红外隐身材料等,其中红外探测材料是重要的研究课题.红外技术主要是指红外辐射探测技术,经过漫长的发展历程已形成比较完善的红外系统,一般包括四部分:用于收集红外辐射、扫描成像、光学编码等光学机械的装置;进行光电-电光转换的红外探测器;进行电信号放大处理的电子信号处理装置;用于记录显示和伺服的驱动装置等.先进的军用红外系统不断涌现,性能不断提高,应用范围日益扩大,地位显得越发重要.红外技术在军事应用中有诸多特点:一是具有更好的全天候性能,不分白天黑夜,均能使用,特别适合夜战需求;二是采用无源被动接收系统,比用无线电或可见光装置进行探测要安全、隐蔽,不易受干扰,保密性强;三是利用目标和背景红外辐射特性的差异便于目标识别、揭示出伪装目标;四是用于制导,体积小、造价低、命中率高,其目标显示分辨率比雷达高出 1~2 个数量级.因此,欧美各国相继发展并装备了多种型号的红外系统,尤其是美国在军事工业中极为重视红外探测器的应用和发展.

薄膜性能的优劣在很大程度上取决于制备薄膜的技术,现在国际上对新的成膜技术研究投入了很大力量.在新的成膜技术的研究中,人们利用激光分子束外延技术可生长出高质量的铁电薄膜、超导薄膜和多层膜,并探索制备了新型超晶格薄膜.结果表明,激光分子束外延薄膜的表面比普通激光沉积薄膜的光滑,无明显颗粒,薄膜质量有明显提高.研究并制备成功的 LB 膜仿生嗅乙醇传感器能在室温下工作,灵敏度高,可逆性好,响应快,能定量检测.利用紫外脉冲激光晶化技术在较低的基底温度下可获得完全钙钛矿结构的铁电膜,此技术有重要的应用价值.

LB 膜是有机分子薄膜.如羧酸及其盐、脂肪酸烷基族、染料、蛋白质等构成的

分子薄膜,其厚度可以是单分子层,也可以是由多分子层叠加而成.多层分子膜可以是同一材料组成的,也可以是多种材料的调制分子膜,后者也称为超分子结构薄膜.美国科学家朗缪尔(Langmuir)和他的学生 Blodgett 在水-气界面上将不溶解的分子加以紧密、有序排列,形成单分子膜,然后再转移到固体表面,建立起一种单分子膜制备技术.在第二次世界大战期间,Langmuir 发展了单分子理论,之后 Blodgett 详细地描述了单分子层的相转换过程,从而开辟了 LB 分子膜的科学研究领域.由于单分子膜的自然取向特性和分子构造的可控性,使 LB 膜具有广泛的应用领域,如分子聚合、光合作用、磁学、微电子学、光电器件、激光技术、光学信息存储、声表面波器件、红外检测器件等.由于 LB 膜很容易制成多层分子膜,故可制成光学上的抗反射涂层、相干滤波器,用于集成光学中.在 LB 膜中加入金属,可以改变光的反射和吸收特性及电学特性.有些 LB 膜具有很好的导电特性,且往往是各向异性的,其垂直膜层和平行膜层方向的导电机制是不同的,例如,平行膜层的电流 I 与电压 V 满足 $I \propto V^n (n=1/4)$,而垂直膜层的电阻可能大得多.有些 LB 膜是很好的绝缘体,加在固体集成器件中可以大大地改进该器件的性能.LB 膜也是有机分子器件的主要材料.

纳米薄膜材料的研究是纳米科学技术领域的重要内容,世界上的发达国家都把纳米薄膜材料的研究列入国家发展规划中.我国对纳米薄膜材料的研究也非常重视,国家自然科学基金在 2002—2004 年资助的相关项目就超过百项,涉及材料学部、化学学部、物理学部和信息学部.

§1.4 光电功能薄膜

1.4.1 光电效应

如果有一束光线照射在某一物体的表面上,则除有部分光线被反射外,其余光线将进入物体内部,并被吸收.该物体吸收了光线的能量,将导致:

(1) 出现新载流子,即在导带中出现电子,在满带中出现空穴,这将增大电导率,这一现象称做光电导或内光电效应.在金属中内光电效应极微小,因为在光照射之前金属中就已经有非常多载流子了,但是在绝缘体和半导体中,光照射能使电导率产生显著的改变.

(2) 在吸收光能之后,在物体中可能出现具有动能较大的电子,某些电子能到达物体表面,并克服表面势垒,而成为发射电子,这一现象称做外光电效应或光电子发射.具有外光电效应的薄膜材料叫做光电发射薄膜.

1.4.2 光电发射

在 100 多年前，光电效应首先引起了赫兹(Hertz)[101]的注意，他观察到，用紫外线照射金属负电极可以在正、负两电极间引起火花放电. 此后，1888—1889 年间，Hallwachs[102]，Elster 和 Geitel 等[103]做了更进一步的研究. 当时的研究都与荷电有关，所用的材料都是金属. 光电子发射的研究历程中，1899 年，勒纳(Lenard)和汤姆孙(Thomson)证明发射的是电子，随后斯托列托夫(Столетов)发现阴极的光电流大小与照射的光强成正比，而 Lenard 发现发射电子的能量与光强无关. 1905 年，爱因斯坦(Einstein)证明发射电子的动能与光频率有关，并且提出了定量的理论解释，他成功地解释了金属材料的光电效应，并因提出光电发射理论而获得了 1921 年度诺贝尔物理学奖.

以后的大量工作，使人们对光电发射的了解步步深入. 1929—1930 年，Koller[104]及 Campbell[105]发明了第一个复杂实用光电薄膜阴极 Ag-O-Cs(美国称为 S-1 阴极). 1936 年，Gorlich 制备出 Sb-Cs 光电阴极[106]. 1955 年，Sommer 发明了多碱光电阴极[107]. 1963 年，吴全德教授提出固溶胶理论，解释了 Ag-O-Cs 阴极的光电发射机理问题[108~110]. 20 世纪 50 年代以来，随着固体物理以及其他技术(如晶体生长、超高真空的获得、表面技术等)的发展，特别是能带理论的出现，人们摆脱了在早期光电发射研究中的经验性质，同时导致了半导体光电发射薄膜材料的异军突起. 20 世纪 50 年代末，Spicer[111]用半导体的能带模型解释了 Sb-Cs 光电阴极的光电子特性，提出了光电发射三步模型. 20 世纪 60 年代初，Laar[112]和 Gobeli[113]等相继对 Si，Ge，Se 等半导体的光电发射进行了详细的研究. 此后，建立在负电子亲和势理论基础上的、具有高光电量子产额的半导体光电发射薄膜，特别是Ⅲ-Ⅴ族化合物光电发射薄膜，得到了长足的发展，成为光电发射材料研究的重要方向. 人们先后研制出 GaAs/Cs，GaAs/InAs，InGaAs/InP，InGaAsP/InP，GaAlAs/GaAs，GaN/GaInN 等一系列新型半导体光电发射薄膜[114~120].

光电发射是光能转变为电能的一种方式. 许多电子器件都利用了光电效应，如光电管、光电倍增管、电视发送管等. 由于不可见光(如 X 射线、紫外线、红外线等)也能引起光电效应，通过“射线—光电发射—电子—激发荧光”的方式可将不可见光转换为可见光.

爱因斯坦定律在物理学中引进光量子(简称光子)的概念，解释了 Lenard 的实验，并且给出了光电发射的数学表示式. 假定单个光子的能量 $h\nu$ 被金属中的自由电子吸收，根据能量守恒定律，对于发射的电子，有

$$W + h\nu = \Phi + mu^2/2, \tag{1-1}$$

式中 W 是吸收光子能量 $h\nu$ 前的电子的瞬间能量，h 是普朗克(Planck)常量：

$h=6.626\times10^{-34}$ J·s，ν 是光波频率，m 是电子质量：$m=9.11\times10^{-31}$ kg，u 是发射后的电子速度，而 Φ 是电子从吸收能量处运动到真空时所消耗的能量（逸出功）. 若令金属的温度 $T=0$ K，则 $W=0$，上式可简化为

$$h\nu = \Phi + mu^2/2. \tag{1-2}$$

当 ν 减低并趋于某一极限频率 ν_0 时，可使光电子速度 $u=0$，若低于 ν_0，将没有光电子发射. 极限频率 ν_0 取决于公式

$$\nu_0 = \Phi/h, \tag{1-3}$$

而极限波长（也称为阈波长）为

$$\lambda_0 = c/\nu_0 = ch/\Phi, \tag{1-4}$$

式中 c 是光速：$c=2.998\times10^8$ m/s. 如果 Φ 的单位用 eV 表示，λ_0 的单位用 nm 表示，则

$$\lambda_0 \approx 1240/\Phi. \tag{1-5}$$

金属的逸出功约为 4～5 eV，这样，光电发射阈波长小于 300 nm，即只有紫外光线才能激发出光电子. 而复杂光电阴极的逸出功约 1.2～3 eV，这样可见光和近红外光线就也可激发出光电子.

1.4.3 光电薄膜研究趋势

在光电薄膜材料的研究发展趋势中，基本上有三个大方向：内光电效应的研究主要是提高非晶 Si 薄膜的光电转换效率，以及提高薄膜材料的稳定性；外光电效应的研究主要是提高光电发射的阈波长，以及获得超快光电时间响应薄膜材料；至于光电子激射器（激光）方面，从光电薄膜的角度来说，超晶格量子阱激光和纳米激光是研究的前沿.

20 世纪 50 年代中期以后，人们对非晶薄膜材料做了大量研究，蒙特（Mott）和安德森（Anderson）因其开创性工作而获得了 1977 年度的诺贝尔物理学奖. 此后，非晶材料的研究包括三大类：非晶态半导体和非晶态金属；氧化物和非氧化物玻璃以及非晶态高分子聚合物. 近十年来发展最迅速的是非晶态半导体材料，其中非晶 Si 薄膜的研究成就最为显著. 20 世纪 70 年代发生的能源危机促使各国研究非晶 Si 太阳能电池，它的转换效率虽不及单晶 Si 材料，但便于采用大面积薄膜工艺生产，制备简单，成本低廉，具有合适的禁带宽度、较高的光吸收系数和光电导率，因此吸引很多学者深入地研究非晶 Si 薄膜的结构、性能、制备工艺及其应用等. 制备非晶 Si 薄膜的主要方法是辉光放电分解法，即将 SiH_4（硅烷）充进真空系统中，在用直流或交流电场产生辉光放电的情况下，使 SiH_4 分解，Si 原子沉积在加热的基底上，凝结成非晶态 Si 薄膜. 在沉积薄膜的过程中，可掺入少量的 PH_3（磷烷）和 B_2H_6（硼烷），实现非晶 Si 的掺杂.

为了探测微弱红外信号的存在和红外辐射的强弱，可以利用多种材料（如半导体、铁电体、超导体、金属氧化物、陶瓷等）的多种物理效应（如热电效应、光电导效应、光生伏特效应、光子牵引效应、光磁电效应、光电发射效应等）把红外信息和红外辐射能量相应地转变为电信息和电能. 红外探测器分为热敏型和光电型两大类. 热敏型辐射探测器除经典的温差热电偶外，比较重要的还有用金属氧化物制成的热敏电阻和用 Ge，Si 制成的测辐射热计. 前者价格低廉，性能稳定；后者探测效率较高，响应速度快，但需要低温的工作条件使它们的应用大受限制. 近 20 年发展的热释电红外探测器是利用三甘氨酸硫酸盐等铁电晶体的宏观自发极化现象制成的，既可在室温下工作，又兼顾较高的探测效率和响应速度，因此得到了广泛的应用. 热敏器件的光谱响应波段很宽，仅受窗口材料限制；而对光电器件而言，无论吸收光子是发生本征跃迁还是非本征跃迁，响应光谱中都存在一个长波阈. 当前发展的重点是研究能工作在近红外波段或 8～12 μm 波段的大气窗口的红外敏感平面器件.

现在采用的是用半导体材料制造的光敏型红外探测器[121]. 早期，PbS，InSb 和 Ge：Hg（锗掺汞）三种红外探测器使用最多，因其工作波段分别对应 1～3 μm，3～5 μm，8～14 μm 三个“大气红外窗口”. 现在，复合型红外探测材料得到发展，$Hg_{1-x}Cd_xTe$（碲镉汞）是三种元素按阴、阳离子成键形成的赝二元系化合物，可以看做是 HgTe 和 CdTe 的固溶体，合金组分 x 可以从 0（即 HgTe）连续增加至 1（即 CdTe）. $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 与 InSb（锑化铟），PbSnTe（碲锡铅）等同类材料相比有其优越性，即本征光导型红外探测器的频谱响应强度直接取决于吸收辐射前后敏感元件电导率的相对变化. 采用 n 型半导体材料，频谱响应强度正比于材料中非平衡载流子寿命，反比于作为少数载流子的空穴浓度，并随光电增益因子的增加而增加. $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 导带能谷只有一个，在实用合金组分范围内，电子有效质量小至仅为 $10^{-4}m_0$（m_0 是电子质量），电子迁移率可高达 10^5 $cm^2/(V\cdot s)$，与空穴迁移率之比在 100 以上；又因能带态密度较低，相应地使本征载流子浓度以及少数载流子空穴浓度降低. 所有这些都使 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的光电增益因子比 InSb 和 PbSnTe 的高出几十倍. 此外，PbSnTe 的介电常数高达 1000，而 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的仅约为 12，从而减小了器件电容，提高了频率响应. 再如，$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的热膨胀系数同 PbSnTe 相比更接近 Si 的热膨胀系数，使之易于制造与 Si 的 CCD（全称 charge couple device，电荷耦合器）混合成阵列器件.

但 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 晶体有两个缺点：一是结构完整性差；二是合金组分不均匀. Hg 空位、游离的 Hg 原子等性能活泼的点缺陷又与残留杂质等形成复合缺陷，还有高密度的位错、小角度晶粒间界等，这些不仅使晶片的光、电性质变坏，还影响到晶片的机械强度和长期稳定性. 至于组分不均匀，则直接关系到多元器件的成败.

为了克服这些缺点，人们作了不懈的努力，首先从晶体的制备着手，试验了许多方法：布里奇曼（Bridgman）法、碲溶剂法、固体再结晶法、半熔结晶法、移动加热器法、气相生长法等；当这些准平衡体材料生长不能令人满意时，又转向薄膜材料生长，如液相外延（liquid phase epitaxy，简称 LPE）法、分子束外延（molecular beam epitaxy，简称 MBE）法、金属有机化学气相沉积（metal organic chemical vapour deposition，简称 MOCVD）法等.

金属纳米粒子埋藏于半导体中构成的复合介质薄膜，与传统的光电薄膜不同，也与半导体薄膜不同，它具有瞬态光电时间响应，这与半导体光电器件时间响应不够快相比，具有很大优越性，有可能在高速光学和光电器件方面得到应用. 人们在对可经历暴露大气的 Ag-BaO（银钡氧）薄膜的特性研究中[122~124]，测量到它的量子产额要比相同条件下的金属薄膜高两个数量级，这说明该薄膜可应用于红外超短激光脉冲检测. 人们在研究用于高亮度电子注入器的光电转换薄膜方面，也取得了氧化物阴极和多碱阴极可以在激光驱动下被支取发射大电流（每平方厘米数百安培）的成果[125].

20 世纪 70 年代，随着超薄层材料生长技术的发展，光电子器件方面的量子阱、超晶格材料和光电器件日渐成熟，其中量子阱的半导体激光器、探测器、调制器等已经实现产业化. 这些由半导体纳米材料构成的光电器件为通信提供了底层硬件的支持. 高电子迁移率晶体管（high electron mobility transistor，简称 HEMT）和垂直腔面发射激光器（vertical cavity section emitting laser，简称 VCSEL）是纳米电子和光电子新产品进入市场的成功例子. 作为高频接收器和探测器的 HEMT，欧洲的销售额在 5 年内从 1.4 亿欧元（1997 年）增加到 8 亿欧元（2002 年）；同样，用于传感和光纤通信光源的 VCSEL 的销售额在 5 年内从 1 亿欧元（1999 年）增长到 10 亿欧元（2004 年）. 目前的研究热点依然是基于一维和零维材料的新型纳米器件和光电子器件，如半导体量子点激光器、面发射激光器阵列、可调谐激光器等.

纳米激光在纳米科学技术研究中引人注目，例如 ZnO 纳米线和 ZnO 纳米微晶的光致激光发射研究取得了很大成果[126~129]，CdS 纳米线和 ZnO 纳米线的电致激光发射已经实现[130,131]. 这些最新的研究成果为纳米光电功能薄膜打开了一个新的应用空间.

参考文献

[1] Kätschmer W，Lanb L D，Fostiropoulos K，et al. Nature，1990，347：354
[2] Wragg J L，Chambertain J E，White H W，et al. Nature，1990，348：623
[3] Saito S，Oshiyama A. Phys. Rev. Lett.，1991，66(20)：2637
[4] Byszewski P，Diduszko R，Kowalska E，et al. Appl. Phys. Lett.，1992，61(25)：2981

[5] Nunen-Regueiro M. Modern Phys. Lett. B,1992,6: 1153
[6] Shimomuro S,Fujii Y,Nozawa S,et al. Solid State Comm. ,1993,85: 471
[7] Iijima S. Nature,1991,354: 56.
[8] Wildöer J W G,Venema L C,Rinzler A G,et al. Nature,1998,391: 59
[9] Odom T W,Huang J L,Kim P,et al. Nature,1998,391: 62
[10] Dillon A C,Jones K M,Bekkedahl T A,et al. Nature,1997,386: 377
[11] Mintmire J W,Robertson D H,White C T. J. Phys. Chem. Solids,1993,54: 1835
[12] Bethune D S,Kiang C H,de Vires M S,et al. Nature,1993,363: 605
[13] Iijima S,Ichihashi T,Nature,1993,363: 603
[14] Dresselhaus M S,Dresselhaus G,Saito R. Carbon,1995,33(7): 883
[15] Dresselhaus M S,Dresslhaus G,Eklund P C. Science of Fullerenes & Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press,1996
[16] Yu D P,Bai Z G,Feng S Q,et al. Solid State Comm. ,1998,105(6): 403
[17] Zhang Y F,Tang Y H,Wang N,et al. Appl. Phys. Lett. ,1998,72(15): 1835
[18] Yu D P,Bai Z G,Ding Y,et al. Appl. Phys. Lett. ,1998,72(26): 3458
[19] Wang N,Tang Y H,Zhang Y F,et al. Chem. Phys. Lett. ,1999,299(2):237
[20] Tang Y H,Zhang Y F,Peng H Y,et al. Chem. Phys. Lett. ,1999,314(1-2): 16
[21] Morales A M,Lieber C M. Science,1998,279(5348):208
[22] Xing Y J,Xi Z H,Yu D P,et al. Chin. Phys. Lett. ,2002,19(2):240
[23] Yu D P,Xing Y J,Hang Q L,et al. Physica E,2001,9(2): 305
[24] 吴锦雷,刘希清,吴全德. 电子管技术,1983,1: 8
[25] You B,Zhou S M,Chen L Y,et al. Chin. Phys. Lett. ,1997,14: 778
[26] Berkowitz A E,Mitchell J R,et al. Phys. Rev. Lett. ,1992,68(25): 3745
[27] Xiao J Q,Jiang J S,Chien C L. Phys. Rev. Lett. ,1992,68(25): 3749
[28] Tsang W T. IEEE J. Quan. Electr. ,1984,20: 1119
[29] Esaki L. IEEE J. Quan. Electr. ,1986,22: 1611
[30] Miller D A B,Chemla D S,Schmitt R S. Phys. Rev. B,1986,33(10): 6976
[31] Siegel R W. Nanostuctured Materials,1993,3: 1
[32] Stern E A,Siegel R W,Newville M,et al. Phys. Rev. Lett. ,1995,75(21): 3874
[33] Wakai F,Sakaguchi S,Matsuno Y. Adv. Ceram. Mater. ,1986,1(3):259
[34] Wakai F,Kodoma Y,Sakaguchi S,et al. J. Am. Ceram. Soc. ,1990,73: 457
[35] Wakai F,Kato H. Adv. Ceram. Mater. ,1988,3(1): 71
[36] Yoon C K,Chen I W. J. Am. Ceram. Soc. ,1990,73(6): 1555
[37] Wakai F,Kodama Y,Sakaguchi S,et al. Nature,1990,344: 421
[38] Cui Z,Hahn H. Nanostuctured mater. ,1992,1: 419
[39] Yakobson B I,Smalley R E. Am. Sci. ,1997,85(4): 324
[40] Dresselhaus M S,Dresselhaus G,Eklund P C. Phys. World,1998,11: 33
[41] Yakobson B I,Brabec C J,Bernholc J. Phys. Rev. Lett. ,1996,76(14):2511

[42] Hernández E,Goze C,Bernier P,,et al. Phys. Rev. Lett. ,1998,80(20): 4502
[43] Sinnott S B,Shenderova O A,White C T,et al. Carbon,1998,36(1-2): 1
[44] Bonard J -M,Salvetat J -P,Stöckli T,et al. Appl. Phys. Lett. ,1998,73(7): 918
[45] Chung D S,Choi W B,Kang J H,et al. J. Vac. Sci. Tech. B,2000,18: 1054
[46] Hata K,Takakura A,Saito Y. Ultramicroscopy,2003,93: 107
[47] Zhang Z X,Zhang G M,Du M,et al. Chin. Phys. ,2002,11(8): 804
[48] Hou S M,Zhang Z X,Liu W M,et al. Science in China G,2003,46(1): 33
[49] Dillon A C,Jones K M,Bekkedahl T A,et al. Nature,1997,386: 377
[50] Ye Y,Ahn C C,Witham C. Apll. Phys. Lett. ,1999,74(16):2307
[51] Chen P,Wu X,Lin J,et al. Science,1999,285(5424): 91
[52] Liu C,Yang Q H,Tong Y,et al. Appl. Phys. Lett. ,2002,80(13):2389
[53] Poncharal P,Wang Z L,Ugarte D,et al. Science,1999,283(5407): 1513
[54] Goldstein A N,Echer C M,Alivisatos A P. Science,1992,256(5062): 1425
[55] Yeh T S,Sacks M D. J. Am. Ceram. Soc. ,1988,71(10): 841
[56] Berkowitz A E,Mitchell J R,Corey M J,et al. Phys. Rev. Lett. ,1992,68(25): 3745
[57] Niu C M,Sichel E K,Hoch R,et al. Appl. Phys. Lett. ,1997,70(11): 1480
[58] Zheng J P. Electrochemical and Solid State Letters,1999,2(8): 359
[59] Miller J M,Dunn B. Langmuir,1999,15(3): 799
[60] Bachtold A,Hadley P,Nakanishi T,et al. Science,2001,294: 1317
[61] Postma H W Ch,Teepen T,Z. Yao,et al. Science,2001,293: 76
[62] Roth S,Burghard M,Krstic V,et al. Current Appl. Phys. ,2001,1(1): 56
[63] Baughman R H,Zakhidov A A,de Heer W A. Science,2002,297: 787
[64] Devoret M H,Schoelkopf R J. Nature,2000,406: 1039
[65] Gao H J,Wang D W,Liu N,et al. J. Vac. Sci. Tech. ,1996,B 14(2): 1349
[66] Ma L P,Song Y L,Gao H S,et al. Appl. Phys. Lett. ,1996,69(24): 3752
[67] Song J Q,Liu Z F,Li C Z,et al. Appl. Phys. A,1998,66: S715
[68] Tessler N,Medveder V,Kazes M,et al. Science,2001,295: 1506
[69] Collier C P,Wong E W,Belohradsky M,et al. Science,1999,285: 391
[70] Kagan C R,Mitzi D B,Dimitrakopoulos C D. Science,1999,286: 945
[71] Peyser L A,Vinson A E,Bartko A P,et al. Science,2001,291: 103
[72] 张西尧,张琦锋,吴锦雷等. 物理化学学报,2003,19(3):203
[73] Pan X Y,Hong H B,Gong Q H,et al. Chin. Phys. Lett. ,2003,20(1): 133
[74] 林琳,吴锦雷. 真空科学与技术学报,2000,20(1): 5
[75] Mo C M,Yuan Z,Zhang L D. Nanostructured Mater. ,1993,2: 47
[76] Vepfek S,Iqbal Z,Oswald H R. J. Phys. C,1981,14:295
[77] Zhang L D,Mo C M,Wang T. Phys. Stat. Sol. A,1993,136(2):291
[78] Wu J L,Guo L J,Wu Q D. Acta Physica Sinica(Overseas Edition),1994,3(7): 528
[79] Wu J L,Liu W M,Dong Y W,et al. Chin. Sci. Bull. ,1993,38(15): 1262

[80] Wu J L,Wang C M,Wu Q D,et al. Thin Solid Films,1996,281-282(1-2):246
[81] Wu J L,Wang C M,Zhang G M. J. Appl. Phys. ,1998,83(12): 7855
[82] Qian W,Zou Y H,Wu J L,et al. Appl. Phys. Lett. ,1999,74(13): 1806
[83] 桑野幸德,津田信哉. 固体物理,1985,20: 579
[84] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社,2001
[85] Baibich M N,Broto J M,Fert A,et al. Phys. Rev. Lett. ,1988,61(21):2472
[86] Liu Y H,Chen C,Zhang L,et al. Physica D: Nonlinear phenomena,1996,29:2943
[87] Xiao S Q,Liu Y H,Zhang L,et al. J. Phys. : Cond. Matter,1998,10: 3651
[88] Chen C,Luan K Z,Liu Y H,et al. Phys. Rev. B,1996,54(9): 6092
[89] Chen C,Mei L M,Guo H Q,et al. J. Phys. : Cond. Matter,1997,9: 7269
[90] Guo Z B,Du Y W,Zhu J S,et al. Phys. Rev. Lett,1997,78(6): 1142
[91] Stephen P K,Chen C C,Lieber C M. Nature,1991,352:223
[92] Kao C C,Kelty S P. Science,1991,253(5022): 886
[93] 张志焜,崔作林. 纳米技术和纳米材料. 北京: 国防工业出版社,2000
[94] Hoffmann M R,Martin S T,Choi W Y,et al. Chem. Rev. ,1995,95: 69
[95] 黄占杰. 材料导报,1999,13(2): 35
[96] Bahneman D W. J. Phys. Chem. ,1994,98: 1025
[97] Cui H,Dwight K,Soled S,et al. J. Solid State Chem. ,1995,115(1): 187
[98] Cai W P,Zhang L D. J. Phys. : Cond. Matter,1996,8: L591
[99] Zhu D G,Cui D F,Petty M C,Harris M. Sensors and Actuators B,1993,12: 111
[100] Cui D F,Cai X X,Han J H,et al. Sensors and Actuators B,1997,45(3):229
[101] Hertz H. Ann. Physik,1887,31: 983
[102] Hallwachs W. Ann. Physik,1888,33: 301
[103] Elster J,Geitel H. Ann. Physik,1889,38: 497
[104] Koller L R. Phys. Rev. ,1930,36(11): 1639
[105] Campbell N R. Phil. Mag. ,1931,12: 173
[106] Görlich P. Z. Physik,1936,101: 335
[107] Sommer A H. Rev. Sci. Instr. ,1955,26(7): 725
[108] 吴全德. 吴全德文集. 北京: 北京大学出版社,1999
[109] 吴全德. 第一次全国电真空器件专业学术会议论文选集,1964,p. 371
[110] 吴全德. 物理学报,1979,28: 608
[111] Spicer W E. Phys. Rev. ,1958,112(1): 114
[112] Van Laar J,Scheer J J. Philips Res. Rept. ,1963,17: 101
[113] Gobeli G W,Allen F G. Phys. Rev. ,1965,137: A245
[114] McIntosh K A,Donnelly J P,Oakley D C,et al. Appl. Phys. Lett. ,2002,81(14):2505
[115] Körbl M,Gröning A,Schweizer H,et al. J. Appl. Phys. ,2002,92(5):2942
[116] Löhr S,Mendach S,Vonau T,et al. Phys. Rev. B,2003,67: 045309
[117] Jacak L,Krasnyj J,Jacak D,et al. Phys. Rev. B,2003,67: 035303

[118] Sukach G A,Smertenko P S,Shepel L G,et al. Solid State Electronics,2003,47(3): 583

[119] Cheng Y T,Huang Y S,Lin DY,et al. Physica E,2002,14(3): 313

[120] Naud C,Faini G,Mailly D,et al. Physica E,2002,12(1-4): 190

[121] 刘普霖,褚君浩. 科学,1997,49(1):25

[122] Wu J L,Guo L J,Wu Q D. SPIE,1994,2321: 393

[123] Wu J L,Wang C M. Solid-State Electronics,1999,43(9): 1755

[124] Wu J L,Zhang Q F,Wang C M,et al. Appl. Surf. Sci. ,2001,183(1-2): 80

[125] Liu Y W, Zhang G M, Xue Z Q, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section A,1996,376(1): 146

[126] Huang M H,Mao S,Feick H,et al. Science,2001,292: 1897

[127] Cao H,Zhao Y G,Ong H C,et al. Appl. Phys. Lett. ,1998,73(25): 3656

[128] Cao H,Zhao Y G,Ho S T,et al. Phys. Rev. Lett. ,1999,82(11):2278

[129] Huang M H,Wu Y,Feick H,et al. Adv. Mater. ,2001,13(2): 113

[130] Duan X F,Huang Y,Agarwal R,et al. Nature,2003,421:241

[131] Zhang J Y,Zhang Q F,Wu J L,et al. Appl. Phys. Lett. ,2009,95:211107

第二章　光电功能薄膜的制备

薄膜的制备方法主要分为物理气相沉积(physical vapour deposition,简称PVD)法、化学气相沉积(chemical vapour deposition,简称CVD)法、溅射沉积法(简称溅射法)及其他方法,如脉冲激光沉积(pulse laser deposition,简称PLD)法、化学溶胶-凝胶(Sol-Gel)法、电沉积法等.

物理气相沉积法又分为真空蒸发沉积法(简称真空沉积法)、离子镀法、离子团束(ionic cluster beam,简称ICB)法和分子束外延(MBE)法等;化学气相沉积法又分为金属有机化学气相沉积(MOCVD)法、微波电子回旋共振化学气相沉积(microwave-electron cyclotron resonance chemical vapour deposition,简称MW-ECR-CVD)法、直流电弧等离子体喷射法和触媒化学气相沉积(catalytic chemical vapour deposition,简称Cat-CVD)法等.

薄膜的制备方法多种多样,在很多相关的薄膜技术专著中都有详细的介绍.这里,我们只是较为简单地提及常用的光电功能薄膜的制备方法.

§2.1　真空沉积法

2.1.1　真空沉积法的实验原理

很多金属材料、半导体材料和绝缘体材料都可以通过加热使其蒸发,蒸发一般在真空系统中进行,加热器一般采用电阻丝或舟片通电加热,加热温度视蒸发材料的熔点不同而控制在不同的范围,温度的高低影响蒸发速率,也会影响薄膜的沉积速率.蒸发出来的原子或分子沉积在基底上形成薄膜,基底材料的不同会影响薄膜的结构及性能.通常,待蒸发材料的蒸发温度一般选择在其熔点附近,加热器的材料多数选用高熔点的W,Ta,Mo等.表2-1是常用元素的熔点、沸点和1.3 Pa气压时的蒸发温度[1].

表2-1　常用元素的蒸发温度(气压为1.3 Pa)

元　素	熔点/K	沸点/K	蒸发温度/K	加热器材料
Ag	1233	2223	1320	Ta,W,Mo
Al	932	2330	1273	Ta,W
Au	1336	2873	1738	Mo,W
Ba	990	1911	902	Ta,Mo,W
Bi	544	1773	971	Ta,W,Mo

（续表）

元 素	熔点/K	沸点/K	蒸发温度/K	加热器材料
Ca	1083	1513	878	W
Cd	594	1040	537	Ta,W,Mo
Co	1751	3173	1922	W
Cu	1356	2609	1393	Ta,W,Mo
Fe	1811	3273	1720	W
Ge	1232	3123	1524	Ta,W,Mo
In	430	2273	1225	W,Fe,Mo
Mg	924	1380	716	Ta,W,Mo
Mn	1517	2360	1253	Ta,W,Mo
Ni	1725	3173	1783	W
Pb	601	1893	991	Fe
Sb	903	1713	951	Ta
Si	1683	2773	1615	BeO 坩埚
Sn	505	2610	1462	Ta,Mo
Sr	1044	1657	822	Ta,W,Mo
Zn	693	1180	616	Ta,W,Mo

在高真空中，蒸发出来的原子的运动自由程达到约 500 cm，远远超过蒸发源到基底的距离，因此可以认为蒸发出来的原子在真空系统中作直线运动. 蒸发源到基底的距离远近关系到所制备的薄膜均匀性.

当制备光电功能薄膜时，常常用到碱金属，由于碱金属化学性质活泼，因此在薄膜制备期间应保持足够高的真空度. 即使真空度达到 10^{-4} Pa，残余气体中的氧和水汽等也会与碱金属起反应，因此在蒸发沉积薄膜前，将真空系统充分去气烘烤是必要的. 去气烘烤时间视部件的几何形状和材料而定，典型地，需在 300～400 ℃烘烤 1～2 h. 另外，需要注意的是，当真空系统高速抽气时真空度指示反映的是动态真空状况，不能说明静态真空状况. 使真空泵暂时停止工作，如果真空度很快变坏，则说明真空系统可能存在漏气. 制备光电薄膜的真空系统应该密封良好，否则难以保证光电薄膜性能的稳定.

2.1.2 真空沉积法的基本实验设备

真空蒸发沉积腔室的基本组成如图 2-1 所示. 整个系统的主要部分有：① 真空容器（即真空罩），它为蒸发过程提供了相应环境；② 蒸发器（含蒸发器、挡板等），被蒸发材料置于此处并将其加热蒸发；③ 基底（含基片、加热器等），在其上形成蒸发沉积薄膜；④ 真空泵和附属电源（即真空系统）.

大多数被蒸发材料都需要在 1000～2000 ℃的温度下进行蒸发，因此，必须用一种方法将材料加热到如此高温，最简单的方法是用电阻加热法，它只用简单的耐

高温的金属丝或舟片作为蒸发器就行，如上述的 W，Ta 或 Mo. 电阻加热器有多种类型和形状，有用金属丝制作的螺旋式或锥形篮式的，以及用箔制作的各种舟式的，如图 2-2 所示. 对电阻加热器的基本要求是：① 必须提供蒸发温度所需热量，而自身在结构上仍保持稳定；② 不能与处于熔融状态的被蒸发材料化合或形成合金；③ 自身的蒸发很弱.

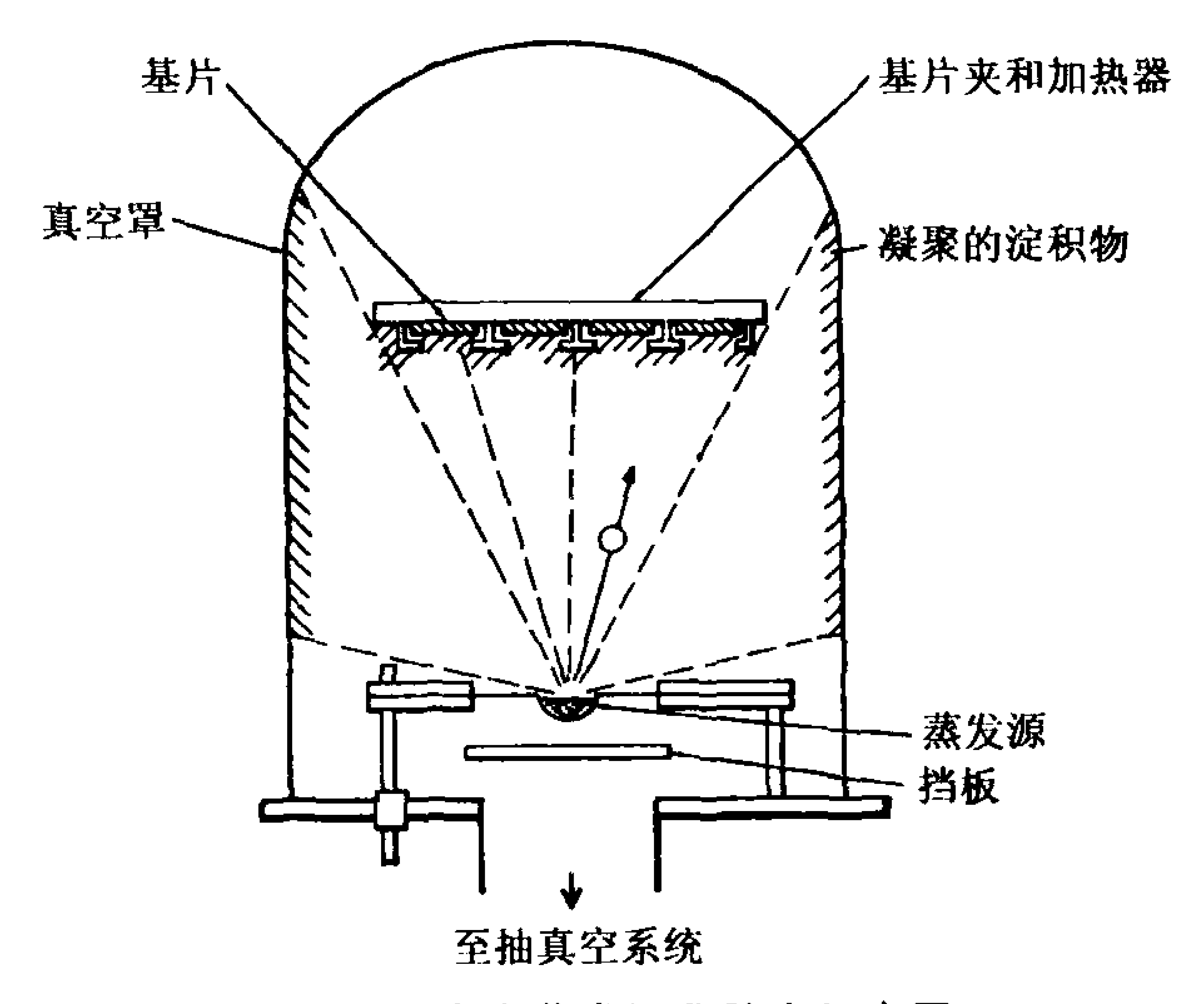


图 2-1 真空蒸发沉积腔室示意图

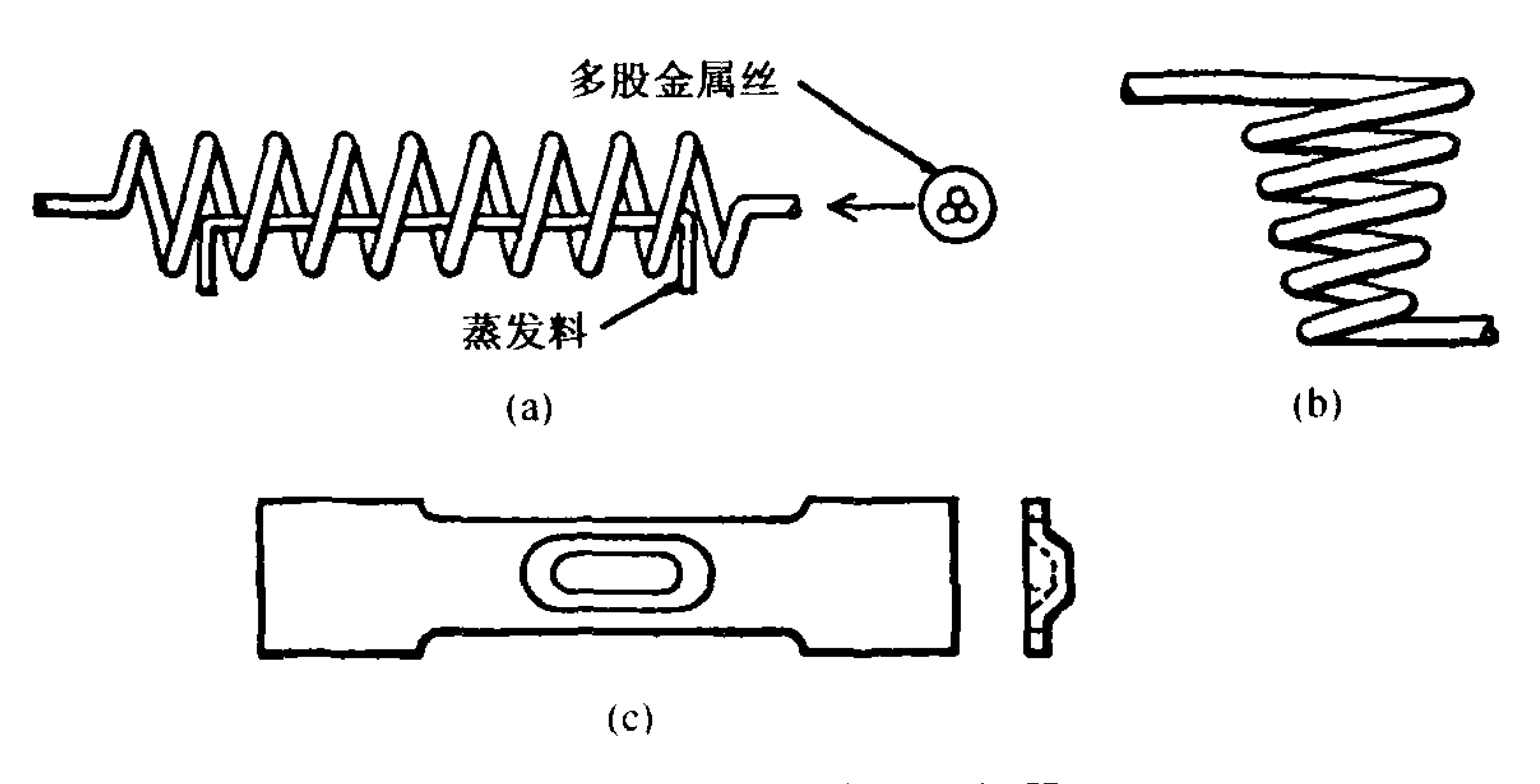


图 2-2 真空蒸发电阻加热器

(a) 螺旋式；(b) 锥形篮式；(c) 舟式

除了电阻加热法外，还可以选择其他的加热方法，如电子轰击加热法、高频感应加热法、辐射加热法和悬浮加热法.

2.1.3 Ag-BaO 光电薄膜真空沉积制备法

Ag-BaO 薄膜可在一般的高真空系统中制备，例如在由机械泵、扩散泵及样品

管等组成的真空系统中制备[2]，如图 2-3 所示.

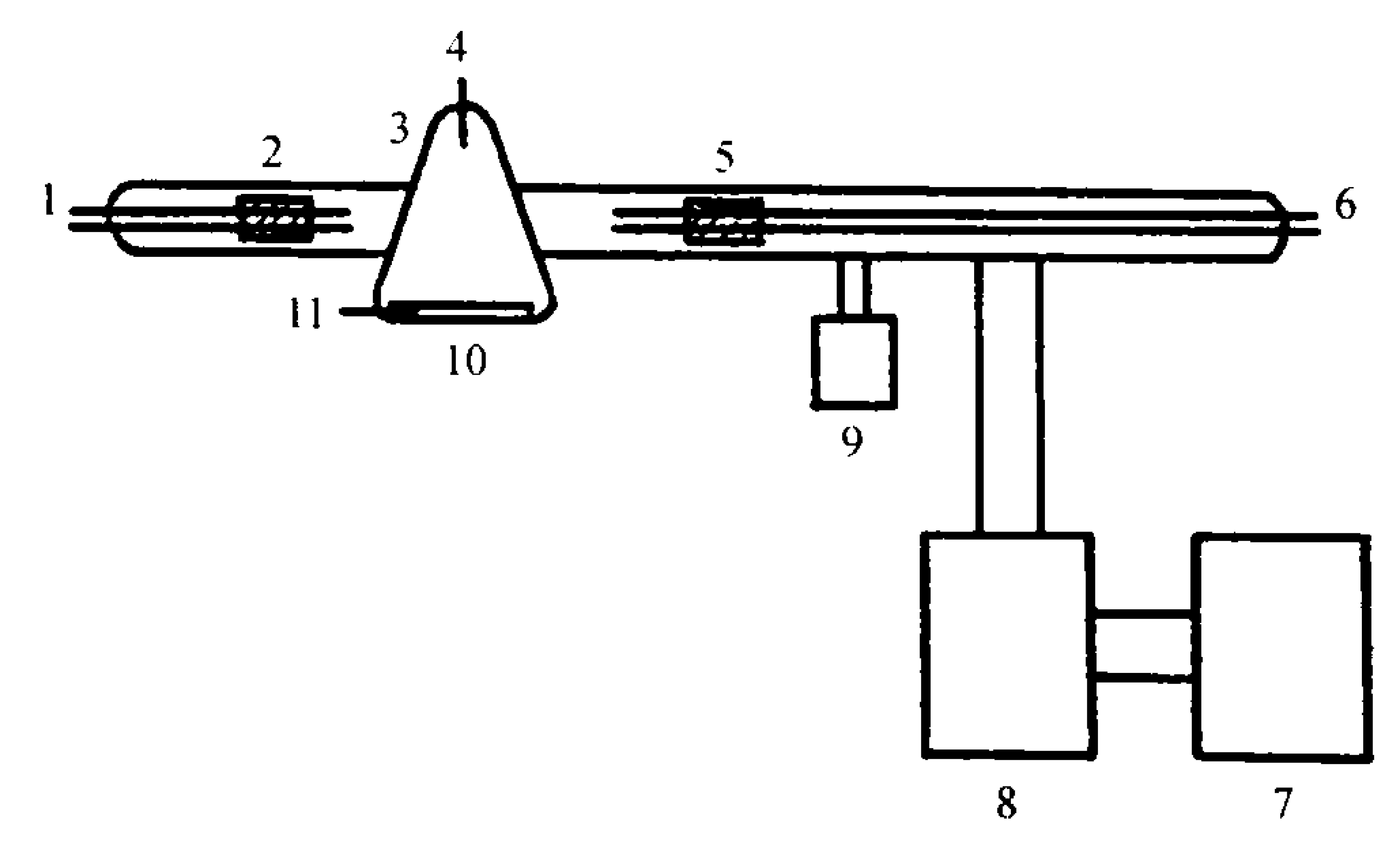


图 2-3 真空蒸发沉积法制备薄膜的装置示意图

1. 导轨；2. Ba 源；3. 样品管；4. 正电极；5. Ag 源；6. 导轨；7. 机械泵；8. 扩散泵；9. O_2 源；10. 沉积的薄膜；11. 负电极

其真空蒸发沉积方法的基本工艺步骤如下：

(1) 在高真空条件下（优于 3×10^{-4} Pa），在玻璃基底上沉积一定厚度的 Ba 薄膜；

(2) 通入压强为 10 Pa 的 O_2，使 Ba 薄膜氧化成 BaO 薄膜；

(3) 恢复高真空度后，在室温下蒸发一定量的 Ag，使其沉积在 BaO 薄膜中，然后加温至 280 ℃，退火 20 min；

(4) 再蒸积少量超额 Ba，提高薄膜的光电积分灵敏度；

(5) 可以制备单层薄膜，也可以制备多层薄膜[即多次重复步骤(1)～(4)]；

(6) 在光学瞬态响应测试中，为提高样品的稳定性，将制备的样品暴露大气，在 100 ℃大气环境下退火 2 h.

用这种方法制备的薄膜样品，其厚度可为 50～300 nm.

§2.2 溅 射 法

经加速的离子束轰击固体材料表面，打出中性原子或离子，这就是溅射. 将溅射出来的原子沉积在基底上形成薄膜，这就是薄膜的溅射制备法. 用溅射法制备薄膜与真空沉积法相比，其优点主要有：① 薄膜与基底的附着性好；② 对于熔点高的材料使用真空沉积法有一定困难，而溅射法就适合；③ 降低溅射气体的气压，可以使溅射沉积形成的粒子粒径小于真空沉积法，适用于某些特定要求的薄膜制备.

溅射设备基本组成如图 2-4 所示，它包括真空系统、高压源、被溅射靶材（靠近阴极）、溅射气体源、用于沉积薄膜的基底等. 溅射气体一般是惰性气体，如 Ar. 但

在反应溅射中，气体可以是需要形成化合物的某种气体源，例如，希望形成氧化物薄膜，则溅射气体选用 O_2. 溅射时施加的高压一般在 100～10 000 V，溅射气体在高压电极间产生辉光放电，被电离的正离子向阴极飞行，若阴极就是靶材（导电靶材），那么靶材表面原子被正离子溅射出来，那些到达基底的靶材原子沉积在基底上形成薄膜. 高压源可以是直流的，也可以是交流的.

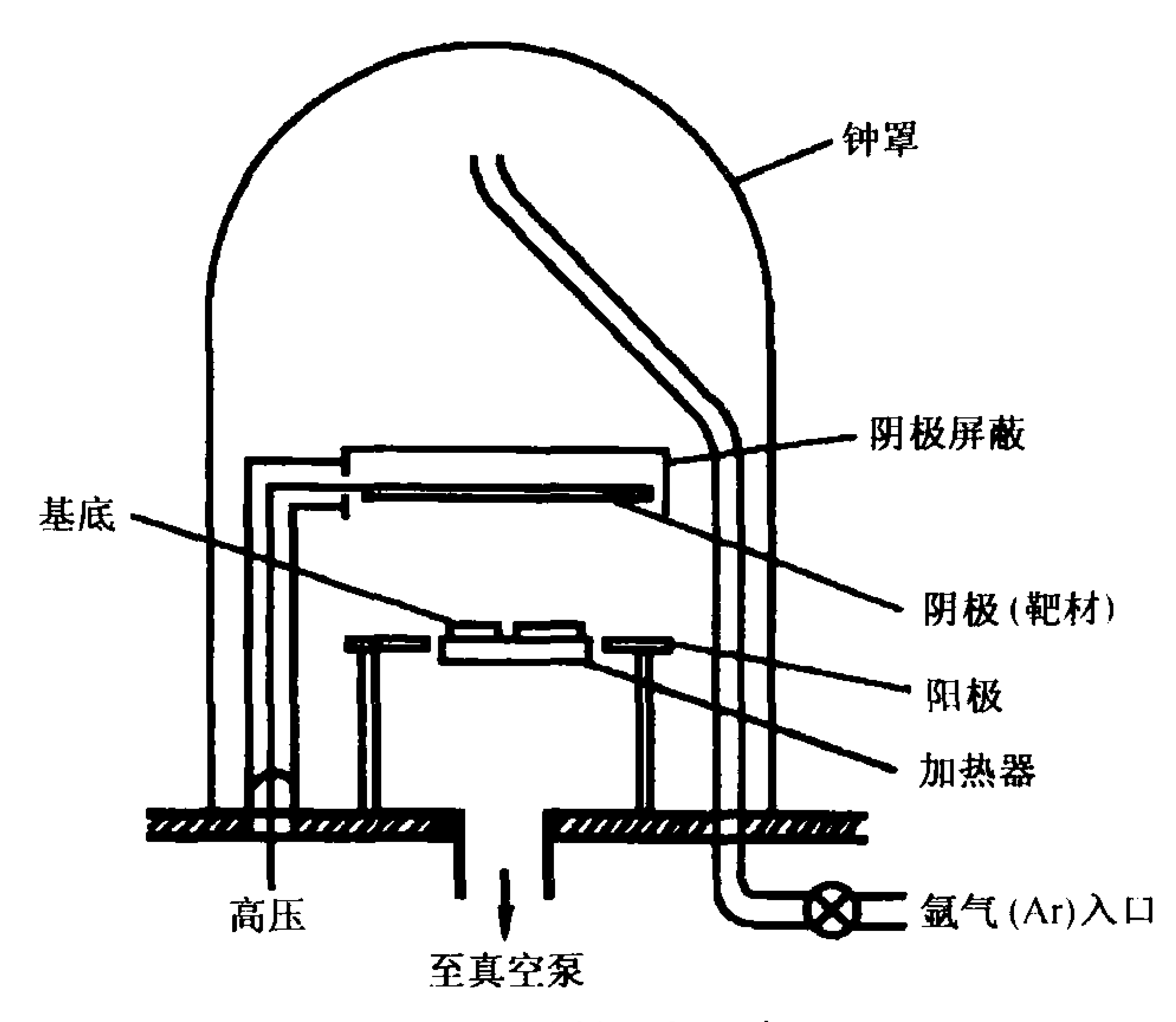


图 2-4 溅射设备示意图

2.2.1 溅射的基本实验规律

1. 溅射阈能

溅射阈能是指随着入射离子的能量增加，开始发生靶材原子被溅射出来时的入射离子的能量. 溅射阈能对低能区的溅射产额有很大的影响. 表 2-2 是几种惰性溅射气体的正离子轰击金属靶材的溅射阈能数据[3]. 溅射阈能与靶材的升华热有关，例如 W 的升华热是 8.82 eV，它的溅射阈能是 30～35 eV，W 的溅射阈能值大约是其升华热的 4 倍.

表 2-2 金属靶材的溅射阈能（单位：eV）

靶 材	Ne^+	Ar^+	Kr^+	Xe^+	靶 材	Ne^+	Ar^+	Kr^+	Xe^+
Be	12	15	15	15	Mo	24	24	28	27
Al	13	13	15	18	Rh	25	24	25	25
Ti	22	20	17	18	Pd	20	20	20	15
V	21	23	25	28	Ag	12	15	15	17
Cr	22	22	18	20	Ta	25	26	30	30

(续表)

靶 材	Ne^+	Ar^+	Kr^+	Xe^+	靶 材	Ne^+	Ar^+	Kr^+	Xe^+
Fe	22	20	25	23	W	35	33	30	30
Co	20	25	22	22	Re	35	35	25	30
Ni	23	21	25	20	Pt	27	25	22	22
Cu	17	17	16	15	Au	20	20	20	18
Ge	23	25	22	18	Th	20	24	25	25
Zr	23	22	18	25	U	20	23	25	22
Nb	27	25	26	32					

2. 溅射产额(溅射系数)

溅射产额(溅射系数)S 以每个入射离子所溅射出的靶材原子数表示.实验经验告诉我们,S 与入射离子能量 E_0 的 x 次方成正比,且与入射离子平均自由程 λ 的倒数成正比[4,5]:

$$S = k\frac{1}{\lambda}E_0^x\frac{M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}, \tag{2-1}$$

式中 k 为比例系数,M_1 和 M_2 分别为入射离子质量和被溅射原子质量,且

$$\frac{1}{\lambda} = \pi n_0 R^2, \tag{2-2}$$

式中 n_0 为靶材原子数密度,R 为碰撞截面半径.式(2-1)中的 k 可表达为

$$k = a\exp\left(\frac{-b\sqrt{M_1}}{M_1+M_2}E_b\right), \tag{2-3}$$

式中 a 和 b 为常数,可由实验经验确定,E_b 为靶材的原子结合能.一般

$$S = 4.24\times10^{-8}n_0R^2E_0^x\frac{M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\exp\left(\frac{-10.4\sqrt{M_1}}{M_1+M_2}E_b\right). \tag{2-4}$$

式(2-4)对能量为 10~60 keV 的入射离子溅射较为适用,误差一般小于 20%,但对金属氧化物的靶材,其误差较大,因为金属氧化物的溅射系数一般比相应金属的要小.

若入射离子能量在 keV 数量级,则多数金属靶材的 S 为 1~10.

3. 溅射产额与入射离子能量的关系

入射离子的能量增加,将产生两个效应:① 对靶材碰撞能量增大,使靶材中可移动原子数目增多,离开表面的原子也相应增多,这样,S 上升;② 打入靶材内的射程增大,使靶材中可移动原子产生于深处,这些可移动原子难以到达表面和离开表面,这样,S 下降.这两种效应的综合结果是,S 与入射离子能量的关系曲线有一最大值.

图 2-5 是 Cu 的三个不同晶面,即(111)面、(100)面和(110)面,对应的溅射产额 S 与入射离子 Ar^+ 能量的关系[6].由图中可看出,从一定阈值开始,随着入射离子能量的增加,S 也增加,逐渐达到饱和值后下降.

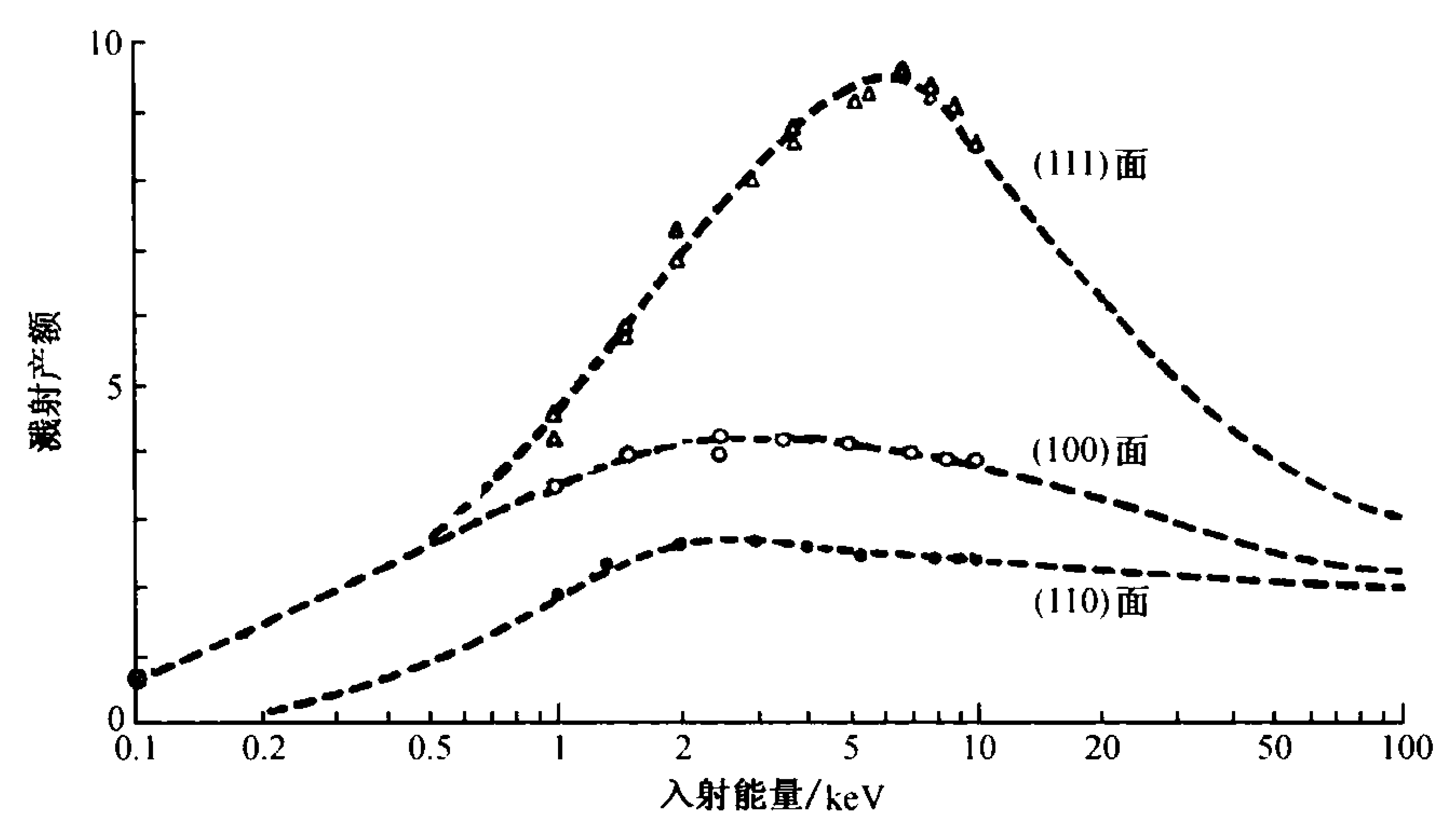


图 2-5 Cu的不同晶面对应的溅射产额与入射离子能量的关系

4. 溅射产额与入射离子原子序数的关系

溅射产额与入射离子原子序数有周期性关系.惰性气体作为入射离子时的溅射产额高;位于元素周期表中间部位的那些元素(如Al,Ti,Zr及稀土元素)作为入射离子时的溅射产额低.从总的趋势来说,随着入射离子原子序数的增加,溅射产额增大.图2-6是当入射离子能量为4.5 keV时,Ag,Cu和Ta靶材的溅射产额与入射离子原子序数的关系曲线[2].

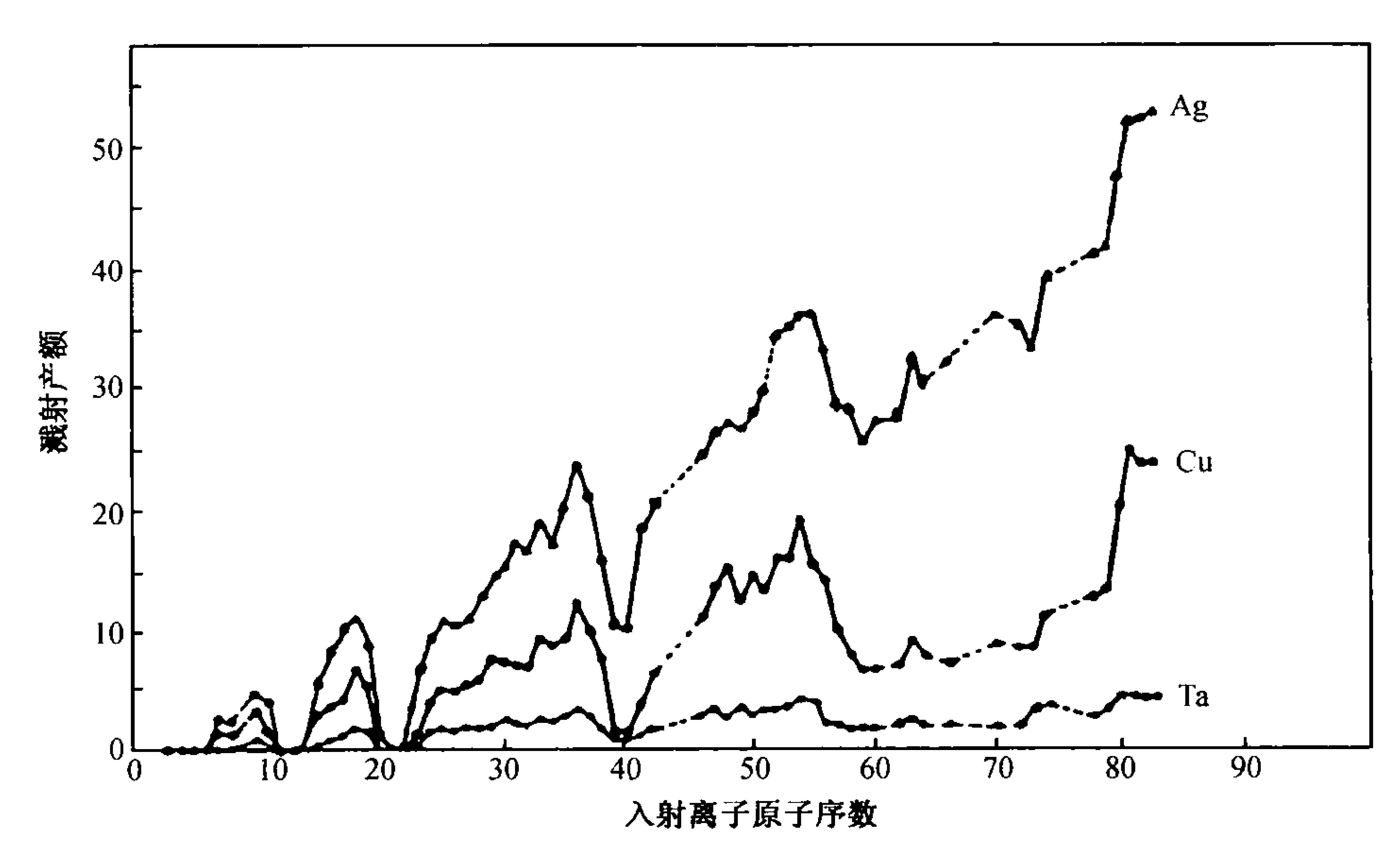


图 2-6 溅射产额与入射离子原子序数的关系

5. 溅射产额与靶材原子序数的关系

溅射产额与靶材原子序数的关系也呈现周期性.这种周期性体现在靶材元素的升华热与溅射产额的关系,靶材的升华热越小,原子结合能就越弱,其溅射产额就大.图 2-7 给出了 Ar^+ 作为入射离子,在能量为 400 eV 时对一些元素的溅射产额[7].表 2-3 是以不同能量入射时 Ar^+ 对一些靶材材料的溅射产额数据[8~10].

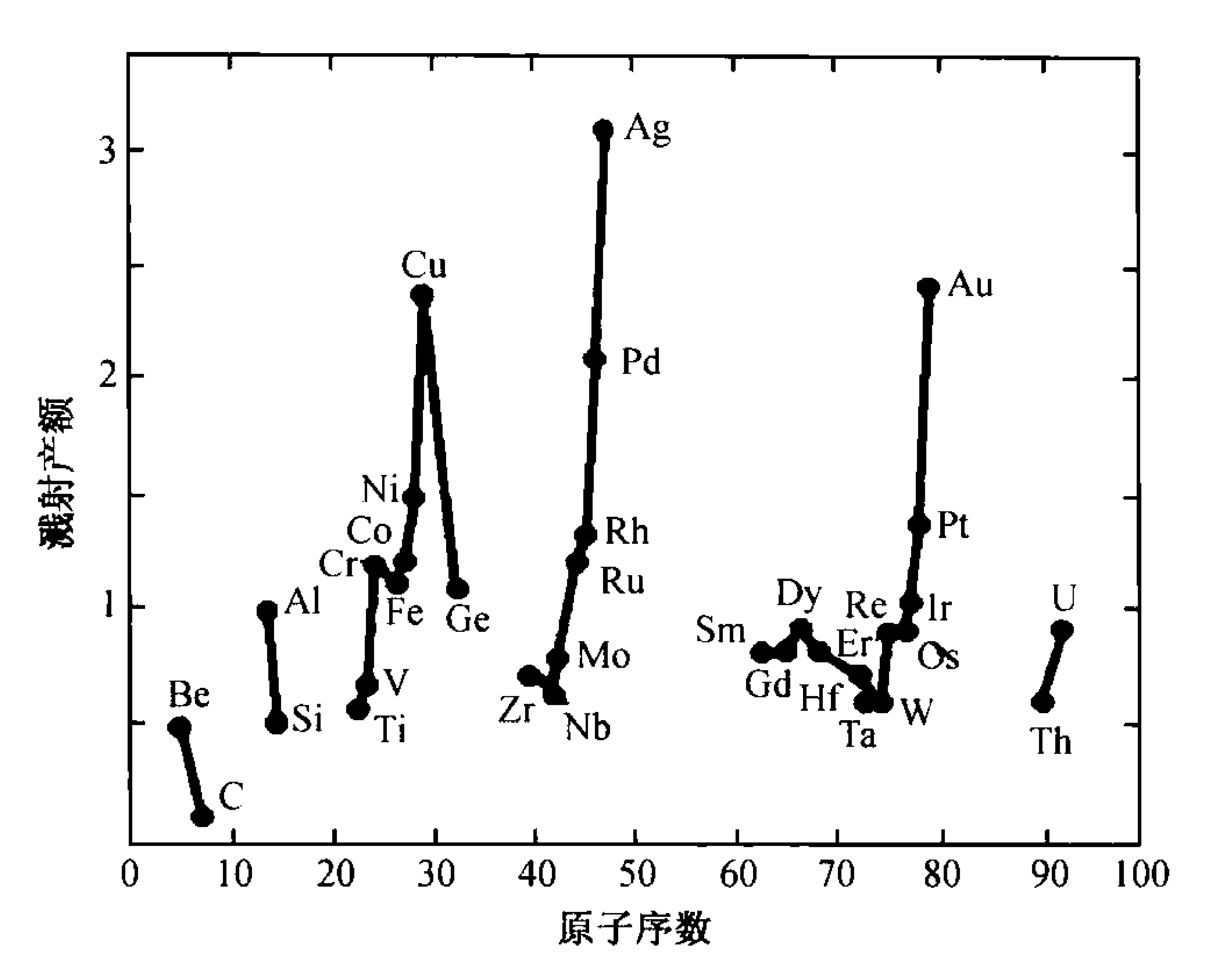


图 2-7 溅射产额与靶材原子序数的关系

表 2-3 Ar^+ 对一些靶材材料的溅射产额

靶材材料	Ar^+ 能量/eV				靶材材料	Ar^+ 能量/eV			
	600	1×10^3	2×10^3	5×10^3		600	1×10^3	2×10^3	5×10^3
	溅射产额					溅射产额			
Ag	3.4	4.6*	6.3*	9.5	KCl(100)面			0.9	
Al	1.24	1.5*	1.9*	2.0	KBr(100)面			0.3	
			1.3~1.9		LiF(100)面			1.3	
Au	2.8	1.5~3.6	2.5~5.6	7~7.9	NaCl(100)面			0.25	
Cu	2.3	3.2	4.3	5.5	GaAs(100)面	0.9*	3.6		
Fe	1.26	1.4	2.0	2.5	GaSb(100)面	0.9*	1.2		
Ge	1.22	1.5	2.0	3.0	SiO_2		0.13	0.4	
Mo	0.93	1.1*	1.3	1.5	Al_2O_3		0.04	0.11	
Pd	2.39		4(3×10^3)		Ta_2O_5			1.4	
Pt	1.56		3.1		Si_3N_4		0.43		
Si	0.5*	0.6*	0.9*	1.4	FeO		0.92		
Ti	0.58		1.1	1.7	Ni-Cr 合金		0.60		
W	0.62			1.1	Pyrex 玻璃		0.13(1.2×10^3)	0.43(2.8×10^3)	
Zr		0.44		1.36	钠玻璃		0.08(1.2×10^3)	0.37(2.8×10^3)	

* 该数据引自参考文献[10].

由于溅射产额与靶材中的元素有很大关系，若靶材是由多种元素组成的，则靶材表面在离子轰击下，不同元素被溅射出来的多少就不同了，这就是“择优溅射”问题.“择优溅射”会使离子谱分析变得复杂，这是必须注意的.

6. 被溅射出原子的能量分布

被溅射出原子的平均能量一般为几个电子伏，多数为 1～10 eV，几乎与入射离子能量无关，只是会随入射离子能量的增加而稍微增加一些. 入射离子的能量到哪里去了呢？它主要消耗在靶材里了，所以在溅射时靶材温度会升高. 图 2-8(a)是 900 eV 能量的 Ar^+ 入射 Al，Cu，Ti 和 Ni 时被溅射出原子能量 E 的分布[11]；图 2-8(b)是 80～1200 eV 能量的 Kr^+ 入射，从 Cu 的[110]方向被溅射出原子能量 E 的分布[12].

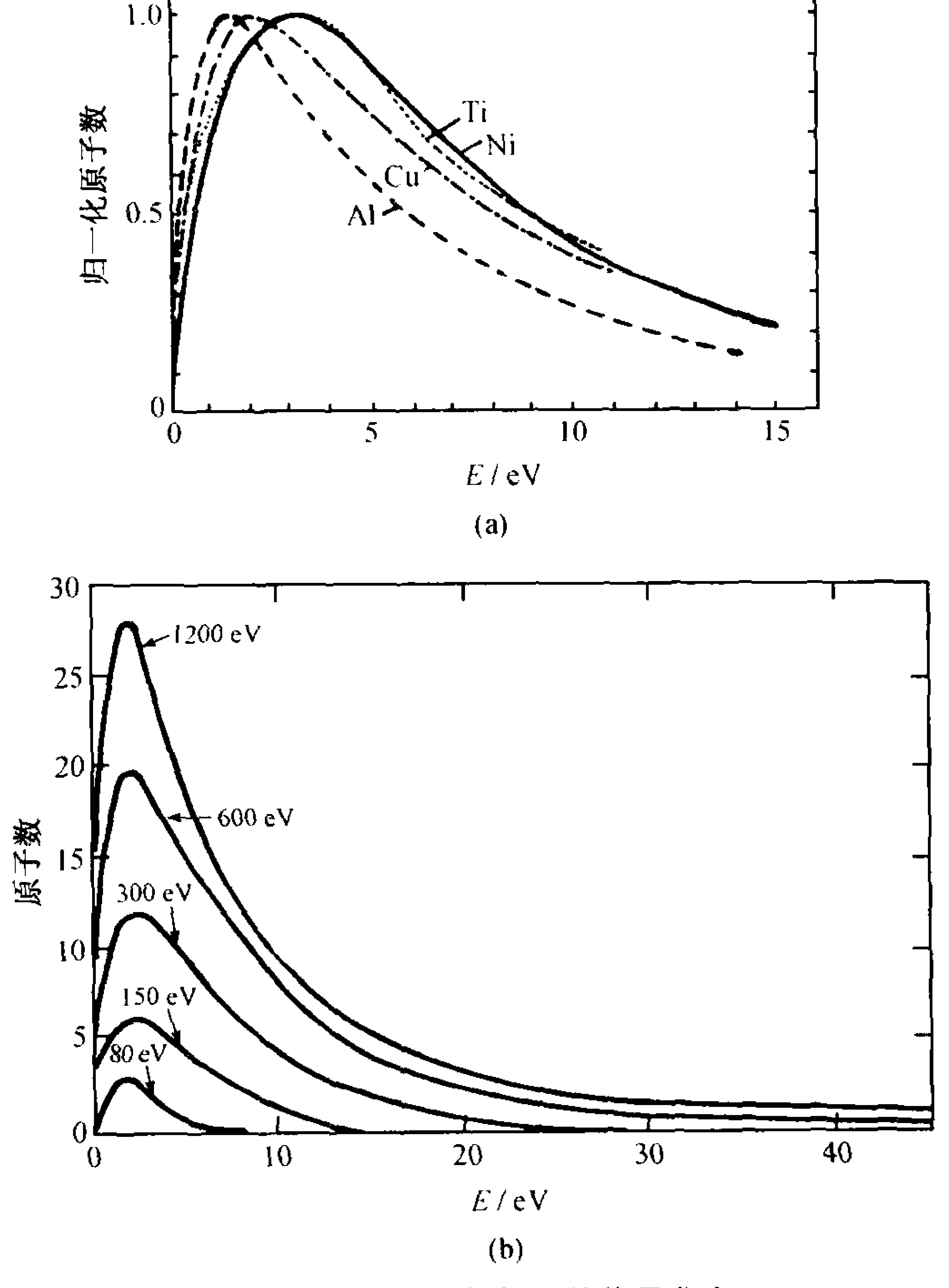


图 2-8 被溅射粒子的能量分布

(a) 900 eV 能量的 Ar^+ 入射 Al，Cu，Ti 和 Ni 时被溅射出原子的能量分布；
(b) 80～1200 eV 能量的 Kr^+ 入射，从 Cu[110]方向被溅射出原子的能量分布

2.2.2　磁控溅射

为了提高溅射效率,可以在溅射设备中加入磁场.溅射气体被电离后轰击靶材将产生一些运动的电子,电子在磁场中受到洛伦兹力的作用而作曲线运动,电子运动路程增加使得电子与溅射气体碰撞的概率加大,溅射气体的电离效率提高,因此溅射效率也随之提高.

常见的磁控溅射设备主要有圆筒式结构和平面式结构,如图 2-9 所示.这两种结构中的磁场方向都基本平行于阴极表面,将电子运动有效地控制在阴极附近.磁控溅射工作时的参数一般是:加速电压为 300～800 V,磁场为 50～300 Gs①,溅射气体压强为 0.1～1 Pa,电流密度为 4～60 mA/cm^2,功率密度为 1～40 W/cm^2,薄膜沉积速率为 100～1000 nm/min.

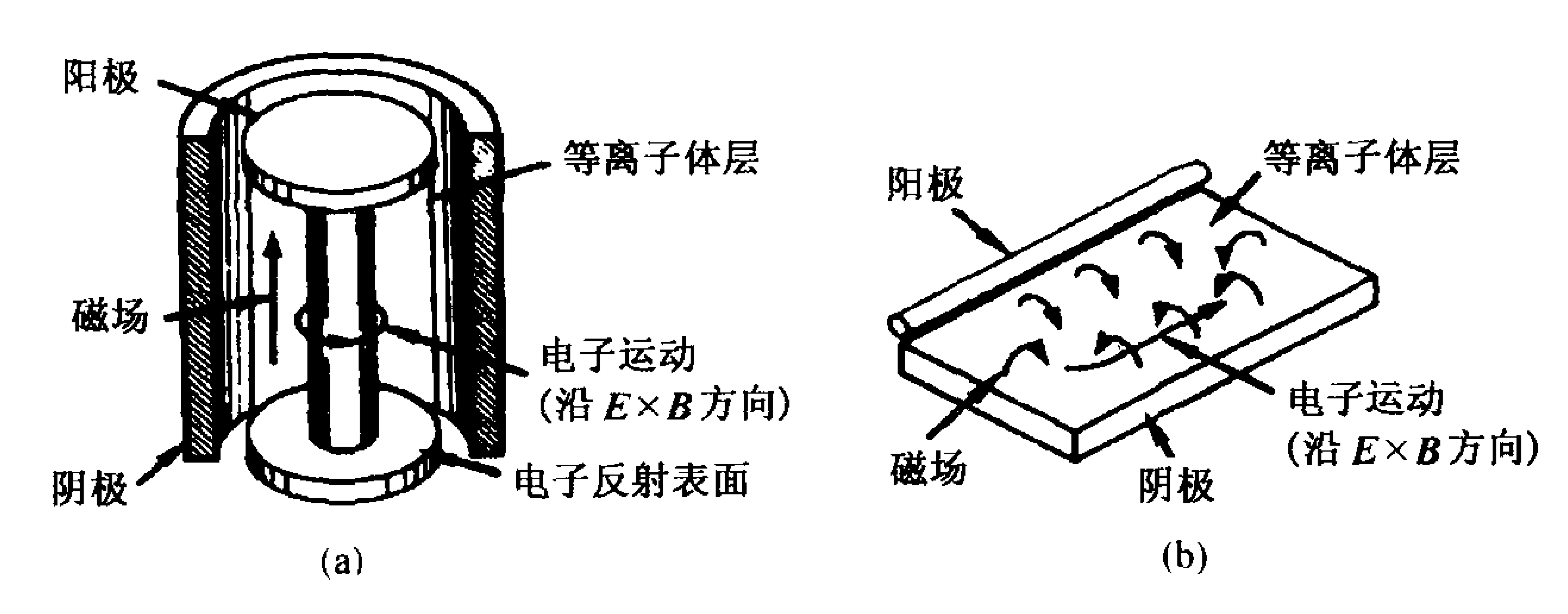


图 2-9　磁控溅射设备结构示意图

(a) 圆筒式结构;(b) 平面式结构

2.2.3　射频溅射

在溅射靶上施加高频交流电压(频率一般为 5～30 MHz),即为射频溅射.国际上通常采用的射频溅射频率多为美国联邦通讯委员会(FCC)建议的 13.56 MHz.

在射频电磁场作用下,电子在到达阳极之前在阴、阳极之间的空间来回振荡,从而有更大的可能与气体分子碰撞而产生电离,提高了离子产生效率,因此射频溅射可以在较低气压(如 2×10^{-2} Pa)下进行.射频溅射的另一好处是,高频电磁辐射可以通过感应使气体电离,而不必在溅射系统内部附加电极,这样在反应溅射中就不会发生热丝因系统环境而受到污染或破坏的问题.

射频溅射的装置有多种类型,图 2-10 所示的装置只是示意图.把高频线圈围绕在放电室四周,利用电磁感应形成等离子体,靶材(阴极)与基底放在放电最强区

---

① "Gs"是"磁通[量]密度"的高斯(Gauss)CGS 单位.1 Gs=1 cm$^{1/2}$ · g$^{1/2}$ · S^{-1}.

域以外,但阳极放置在辉光放电区域内. 当靶材偏压为 500 V,射频功率为 200 W 时,沉积速率可达 6 nm/min.

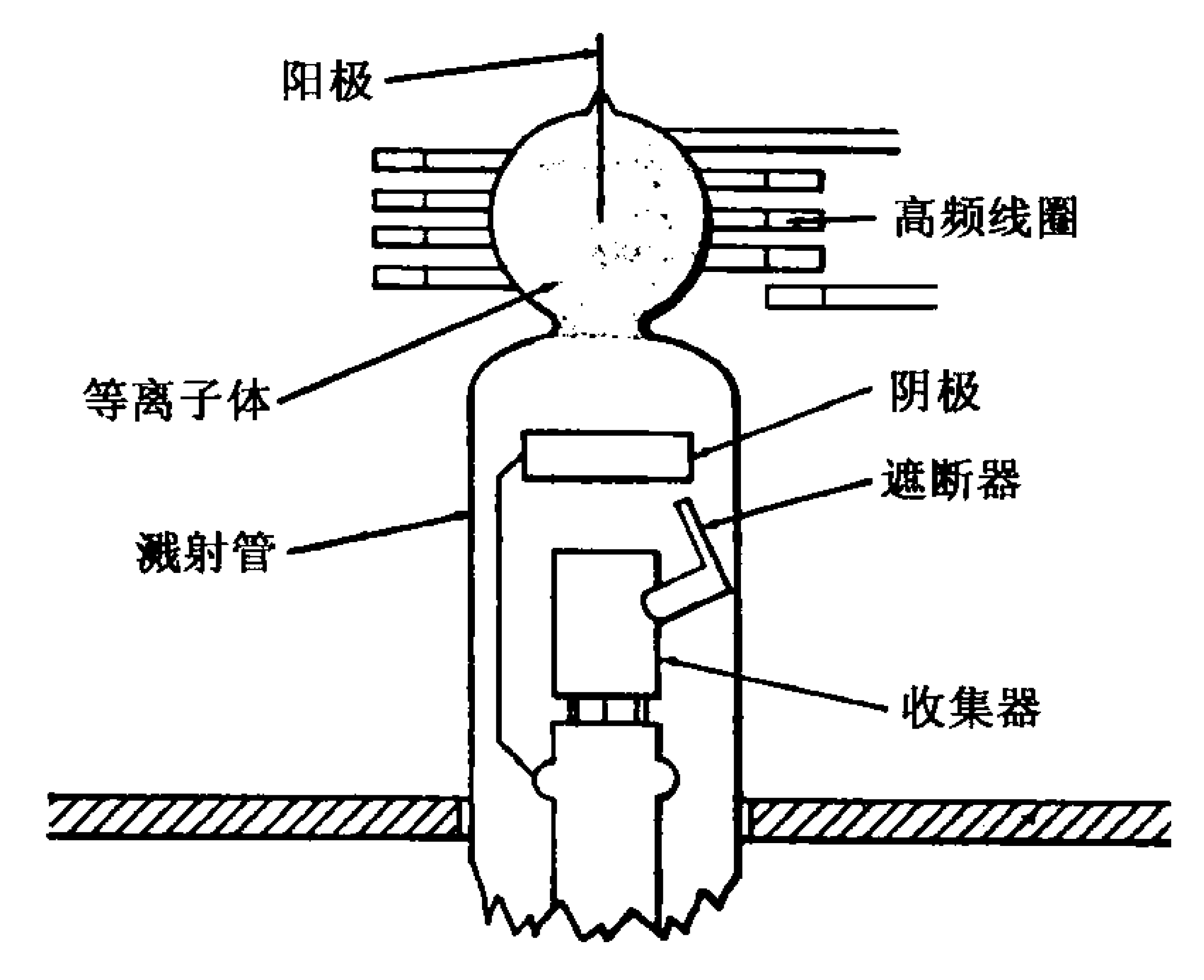


图 2-10 射频溅射等离子体装置示意图

有一种装置是高频电压直接加在阴极而叠加于直流偏压上,如图 2-11 所示. 它的特点是可以溅射任何材料(包括导体、半导体和绝缘体材料)做的靶.

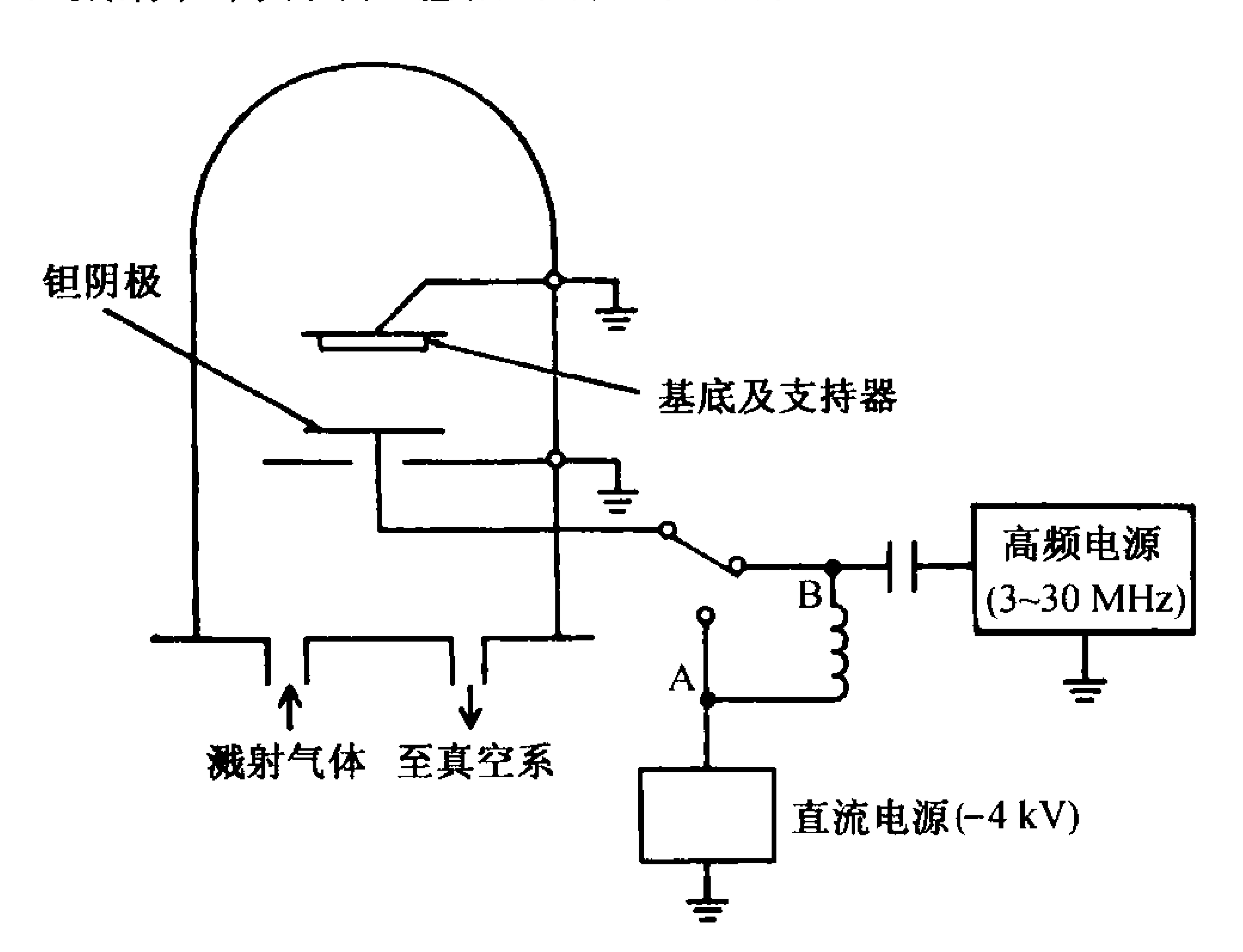


图 2-11 射频溅射的一般系统

图 2-12 说明了靶上负偏压形成过程[13]. 图 2-12(a)是辉光放电的探极特性,由于电子的徙动率高于离子的徙动率,因此当靶电极通过电容耦合加上射频电压时,到达靶上的电子数目将大于离子数目,从而逐渐在靶上有电子积累,使靶材带上一个直流负电压. 在平衡状态下,靶上的负电压使得到达靶的电子数目和离子数目相等,如图 2-12(b)所示,从而在通过电容与外加射频电源相连的靶电路中就不会有

直流电流流过.实验表明,靶上形成的负偏压的幅值大体上和射频电压的幅值差不多.对于绝缘体靶材,正是由于靶面上的负偏压,使得正离子能不断地轰击它而溅射,在射频电压的正半周期间,电子对靶材的轰击又能中和积累在靶面上的正离子.

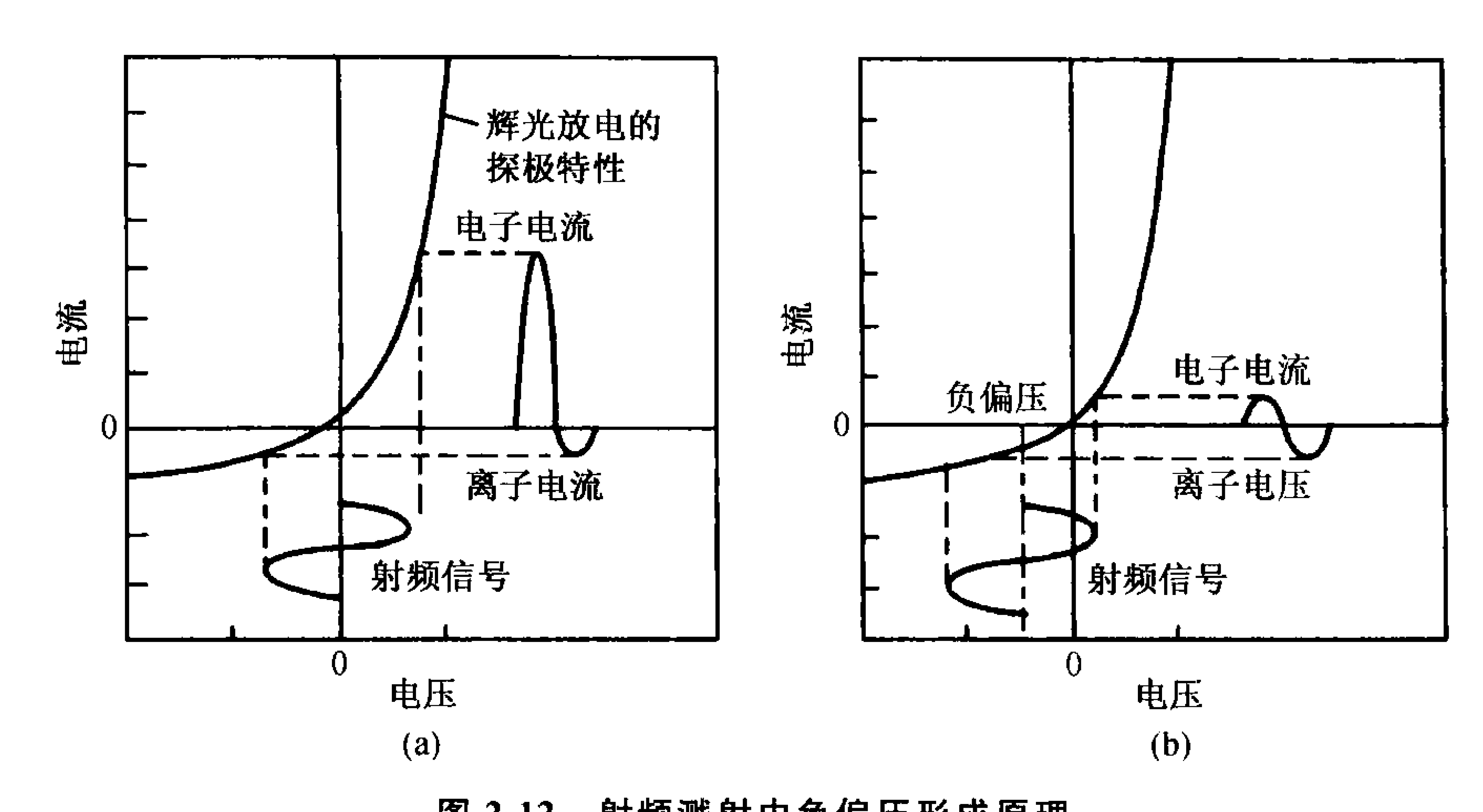


图 2-12 射频溅射中负偏压形成原理

(a) 辉光放电的探极特性;(b) 负偏压幅值

射频溅射不需要用次级电子来维持放电.但是,当离子能量高达数千电子伏时,绝缘体靶材上发射的次级电子数量也相当大,又由于靶材具有较高负电压,电子通过辉光放电的暗区得到加速,将成为高能电子,并轰击基底导致基底发热、带电而损害薄膜质量.为此,需将基底放置在不直接受电子轰击的位置上,或者利用磁场使电子偏离基底.

2.2.4 Ag-Cs_2O 光电薄膜溅射制备法

Ag-Cs_2O 光电薄膜一般用真空沉积法来制备,但为了提高近红外长波的光电灵敏度,需制备尺寸更小的 Ag 纳米粒子,溅射方法就提供了这样一种可能.

用于制备 Ag-Cs_2O 光电薄膜的溅射装置由五部分组成:排气系统、充气系统、样品管、电源系统和测试系统.图 2-13 是溅射装置示意图.排气系统由机械泵、扩散泵、锆石墨泵组成.锆石墨泵是一种非蒸散型常温消气剂[14],对惰性气体没有吸收能力,而对 N_2,CO,CO_2,O_2,H_2 和水蒸气等都有很好的吸收能力,因此它可以提高系统的静态真空度.充气系统包括纯 Ar 气的充入控制以及纯 O_2 气的产生和充入控制,在工艺步骤中,Ar 气的充入、抽真空和 O_2 的充入是交替进行的.O_2 可由 $KMnO_4$(高锰酸钾)加热到 300 ℃分解得到:

$$4KMnO_4 = 4MnO_2 + 2K_2O + 3O_2. \qquad (2\text{-}5)$$

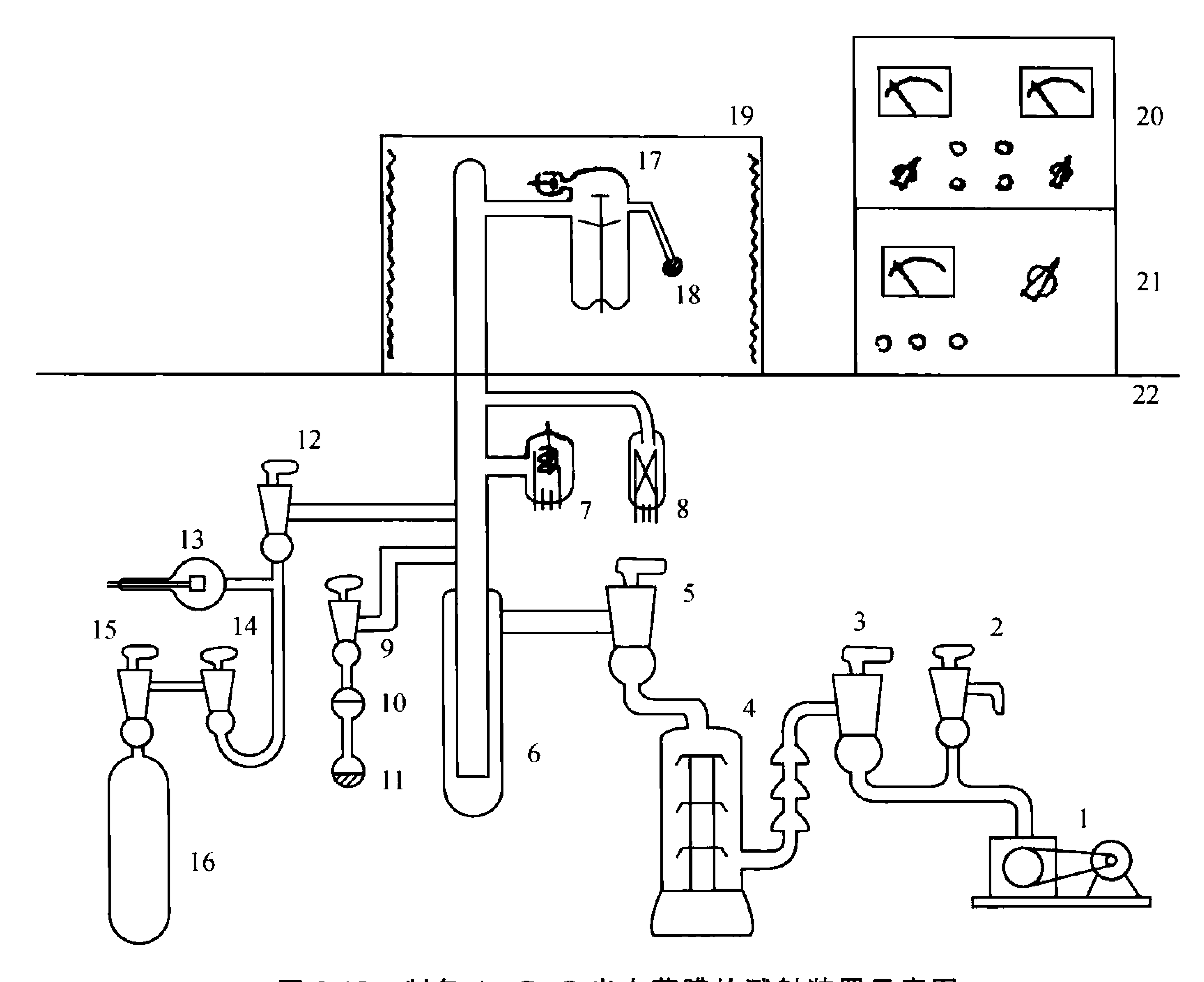


图 2-13 制备 $Ag-Cs_2O$ 光电薄膜的溅射装置示意图

1. 机械泵；2. 放气活塞；3. 低真空活塞；4. 扩散泵；5. 高真空活塞；6. 液氮冷凝捕集阱；7. 电离计规管；8. 热偶真空计管；9. 氧气活塞；10. 气体过滤板；11. 高锰酸钾；12. 隔离活塞；13. 锆石墨泵；14. 气体限量活塞；15. 氩气活塞；16. 高纯氩气瓶；17. 光电样品管；18. 铯支管；19. 烘箱；20. 复合真空计；21. 真空电离计；22. 排气台

图 2-14 是样品管管形示意图.

$Ag-Cs_2O$ 光电薄膜溅射制备法工艺大致过程如下[15]：

(1) 第一次溅射 Ag，形成光透过率约为 50% 的薄膜；

(2) 充入 O_2 进行放电氧化，薄膜变得透明；

(3) 第二次溅射 Ag，使薄膜光透过率再次下降到约为 50%；

(4) 在 150 ℃ 温度下进行 Cs 激活，监视热电流上升到最大，这时阴极已具有光电灵敏度；

(5) 第三次溅射 Ag，对薄膜进行敏化；

(6) 经过 O_2 敏化，光电积分灵敏度可以达到 27 μA/lm.

这样一个工艺过程的优点是容易控制 Ag，O 和 Cs 三者的比例，成品率较高.

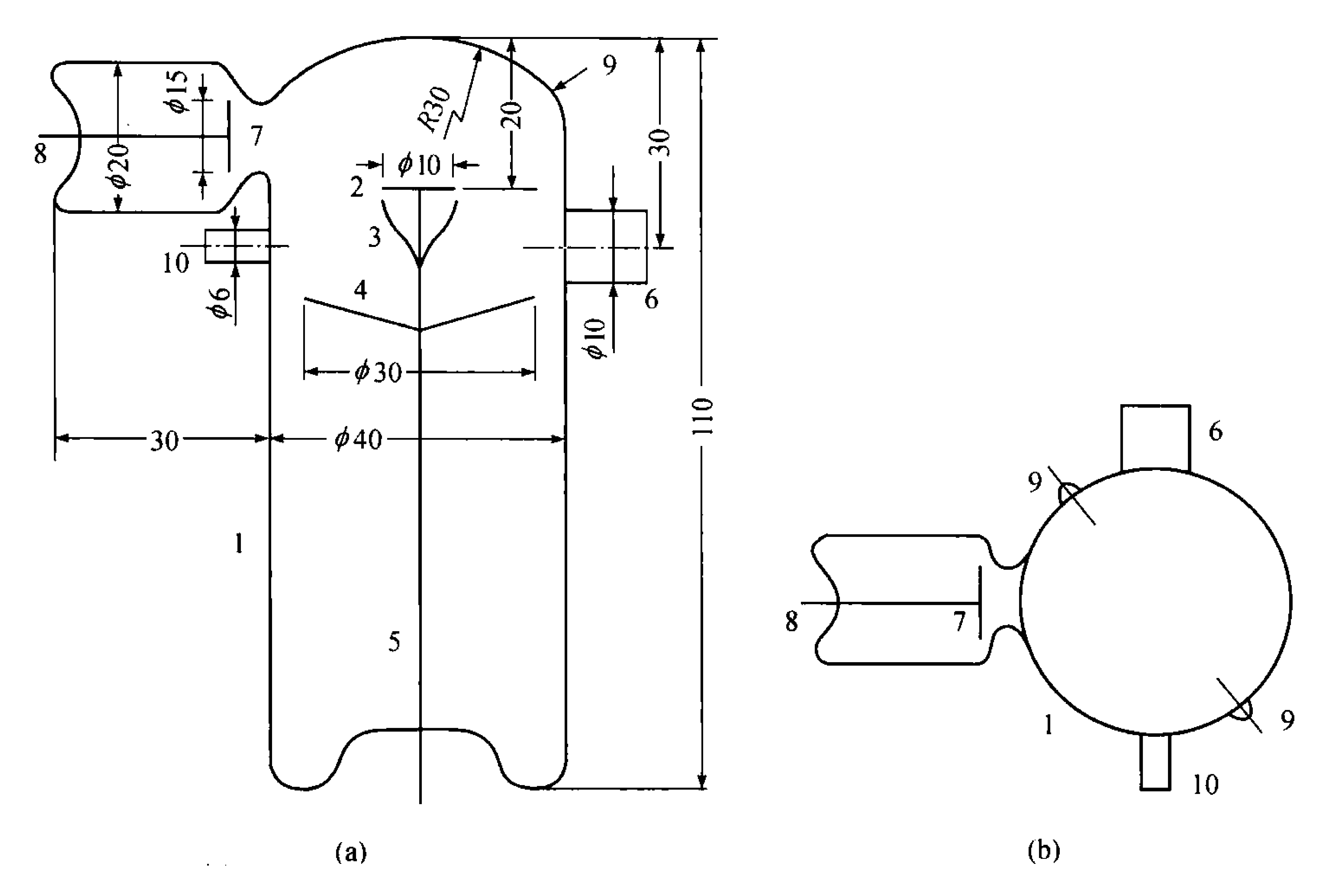


图 2-14　用于溅射法制备 Ag-Cs_2O 光电薄膜的样品管管形示意图

(a) 侧视示意图(尺寸单位：mm)；(b) 顶视示意图

1. 玻璃管；2. 银丝盘；3. 玻璃套；4. 玻璃挡板；5. 光电管阳极引线，也是溅射阴极引线；6. 接真空系统；7. 溅射阳极板(Ta 片)；8. 溅射阳极引线；9. 光电管阴极引线；10. 接绝支管

§2.3　薄膜生长机理

薄膜的生长是一个复杂问题，一般要经历以下过程，如图 2-15 所示：

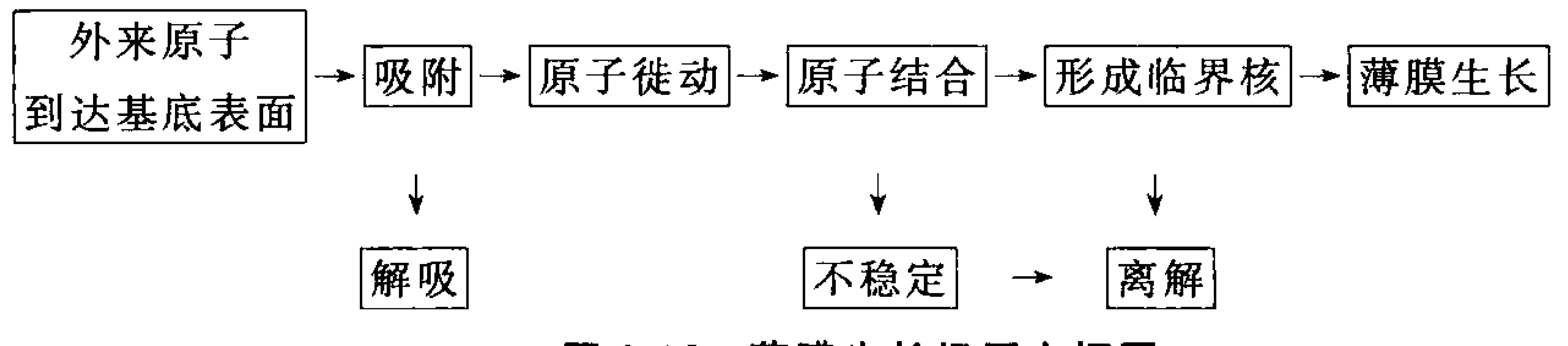


图 2-15　薄膜生长经历方框图

临界核所需要的原子数量取决于：① 原子团中原子间的键能；② 原子团的原子与基底原子间的键能；③ 环境条件，如温度、气相等.

薄膜生长机理有两种主要理论[1,16,17]：一是成核的毛细作用理论，它是基于热力学基础提出的，适用于由较大粒子构成的薄膜生长过程；二是原子成核和生长模型，它是基于统计物理学基础提出的，适用性广，适合解释原子数目较少的粒子成

核生长过程,但模型中涉及的一些物理量不易直接测量.

本节中简单介绍的薄膜生长机理,将在§9.3中作进一步的讨论.

2.3.1 吸附现象

在通常的蒸发气压下,原子从蒸发源运动到基底并不发生碰撞现象,在运动过程中无能量损耗,当入射原子接近和到达基底时,即进入了基底表面的力场,这样就可能出现以下几种类型的相互作用:

(1) 反射.此时,原子保持其大部分动能,在基底上只有短暂的"驻留"时间(约1 ps).

(2) 物理吸附.这一现象只涉及范德瓦尔斯(van der Waals)力,这种力总是出现于任何两个原子或分子彼此接近时.此时没有势垒需要克服,因此解吸热和吸附热相同(通常小于10 kJ/mol).

(3) 化学吸附.此时,内聚力与普通化学键时的类型相同,所以化学吸附热大于物理吸附热.在极端情况下,化学吸附热可高于100 kJ/mol.在化学吸附之前,常常需要克服势垒,而且在此情况下,需要引入激活能.化学吸附是某些材料组合所特有的现象,而且当吸附物形成一定厚度而不再与吸附表面直接接触时即会停止.

(4) 与已经吸附在表面上的同类原子结合.一个原子被吸附并与基底表面上已有的蒸发材料的另一原子相结合.但该原子仍可能有后续的过程发生:包括能量变化,如解吸和表面徙动,或从物理吸附变化为化学吸附.

通常,说明解吸速率与解吸热能关系的方程包含一个指数项 $\exp(-\Delta H_d/kT)$,指数项中的 ΔH_d 是解吸热能,T 是热力学温度,k 为玻尔兹曼(Boltzmann)常数.对于键合较弱(即 ΔH_d 小)的原子,发生解吸现象的可能性较大.应当指出,当解吸过程的出现时间短于测量时间时,要将反射和解吸两者区别开来是不可能的.

吸附原子在基底表面徙动所需的能量一般小于原子从基底上离去所需的能量.对物理吸附的原子来说,徙动的激活能通常约为解吸能的1/4.吸附原子通常所具有的能量足以产生相当大的表面徙动,这在基底温度升高时尤为明显.当基底上各个分离的蒸发材料小岛在生长期间出现时,就会发生原子团的横向徙动;当这些小岛相互触及时,即呈现出如液滴似的徙动性.

"黏着系数"(sticking coefficient)这个术语用于体现两种物质相撞而"黏着"的能力.真空蒸发沉积物的黏着系数表示那些发生键合且在基底上"驻留"时间较长的"黏着"原子与入射原子数量之比."黏着"原子通常是指与一个或多个同类原子

结合的原子,或与基底发生化学吸附或化学反应的原子.

由于吸附所发生的能量变化主要取决于已形成的吸附键的强度,同时也在一定程度上取决于源和基底间的温度差,因此等于基底结合能加上基底与蒸发源材料间温度差的能量 $(3/2)k(T_s - T_b)$,式中的 T_s 和 T_b 分别为蒸发源和基底的温度.

例如,Cd 沉积在玻璃上的情况就说明了上述现象.当入射原子的数量给定某一值时,在某温度以上并不发生沉积现象.这种情况可解释为:Cd 在玻璃上的吸附热较小(约 16 kJ/mol),黏着系数趋于零.这样,在基底温度较高的情况下,入射的原子不是被反射就是被解吸,于是离开表面的原子数就等于到达的原子数,不会发生沉积物的纯增加.如果加大源材料 Cd 的蒸发速率,使大量的蒸发原子在其未被解吸前结合在基底上,沉积过程才会发生.解吸热量随结合原子数的增加而增大,当整个表面被覆盖以后,解吸热量达到块体 Cd 的数值(约 100 kJ/mol).这说明,最初的结合是吸附单独的原子,而且薄膜附着于基底上的情况要视吸附键的强度而定.

2.3.2 成核和薄膜的初期生长

关于薄膜生长的机理,人们已进行了大量研究工作,特别是对于真空蒸发沉积法形成的薄膜研究很多,这主要是因为在电子显微镜中进行的蒸发沉积较易于观测.平均厚度从几纳米到约 100 nm 之间的薄膜,都可用透射显微技术来进行研究.在蒸发沉积薄膜上所观察到的许多生长情况,与用其他薄膜沉积技术(如溅射、电沉积和化学沉积)制备的薄膜生长情况是基本相同的,所以对蒸发沉积薄膜生长的讨论比较详细.但是,关于单晶薄膜的生长和机理不在此列,它需要更多严格的生长条件.

原子结合成原子团后,若尺寸太小,该原子团是不稳定的,可能吸附新蒸发到达的原子,也可能离解并被别的大原子团俘获.当原子团中的原子数量足够多时,就形成了临界核(成核).成核后的原子团继续长大,开始了薄膜的初期生长,原子团长大的同时也会出现原子团之间的结合.

Hayashi[18] 研究了 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 薄膜的生长,采用高分辨率透射电子显微镜观察到经 1350 ℃热处理 2 h 后的两个原子团靠近后形成连接的"颈",如图 2-16(a)和(b)所示.在"颈"的部位那些原子逐渐重新排列而结合在一起形成较大的原子团,进而形成纳米粒子,如图 2-16(c)所示.

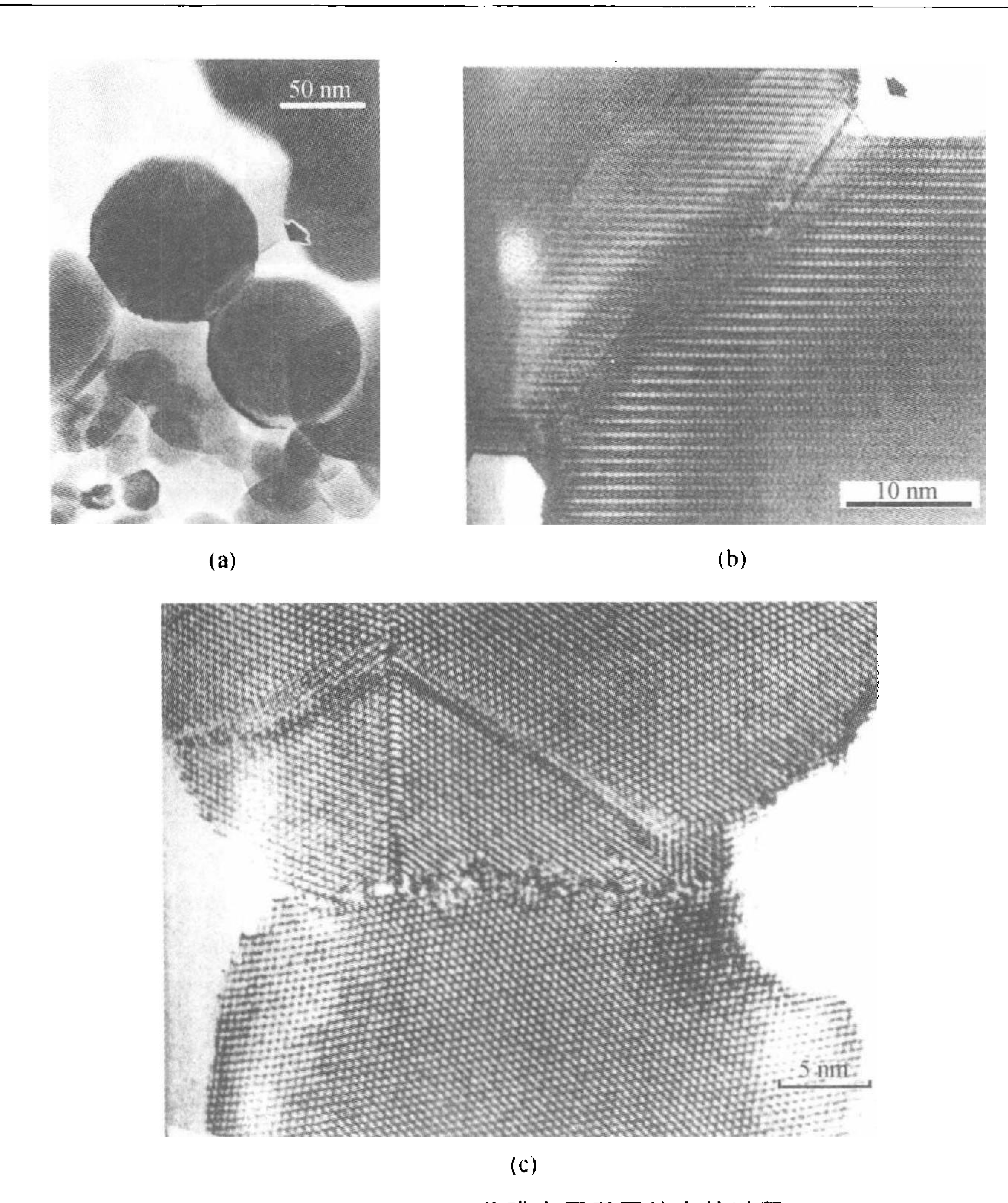


图 2-16 γ-Al_2O_3 薄膜中原子团结合的过程

(a) 原子团间形成"颈";(b) "颈"部位的原子排列;(c) 两个原子团的结合

2.3.3 薄膜的形成

随着原子团继续长大,会出现有些粒子连在一起,形成小片状或无规则的带状连通,而有些地方仍然没有原子,这被称为"迷津"结构薄膜,如图 2-17 所示.外来原子的陆续到达使薄膜继续生长,当大于 90%的基底被外来原子覆盖,就称为连续薄膜.

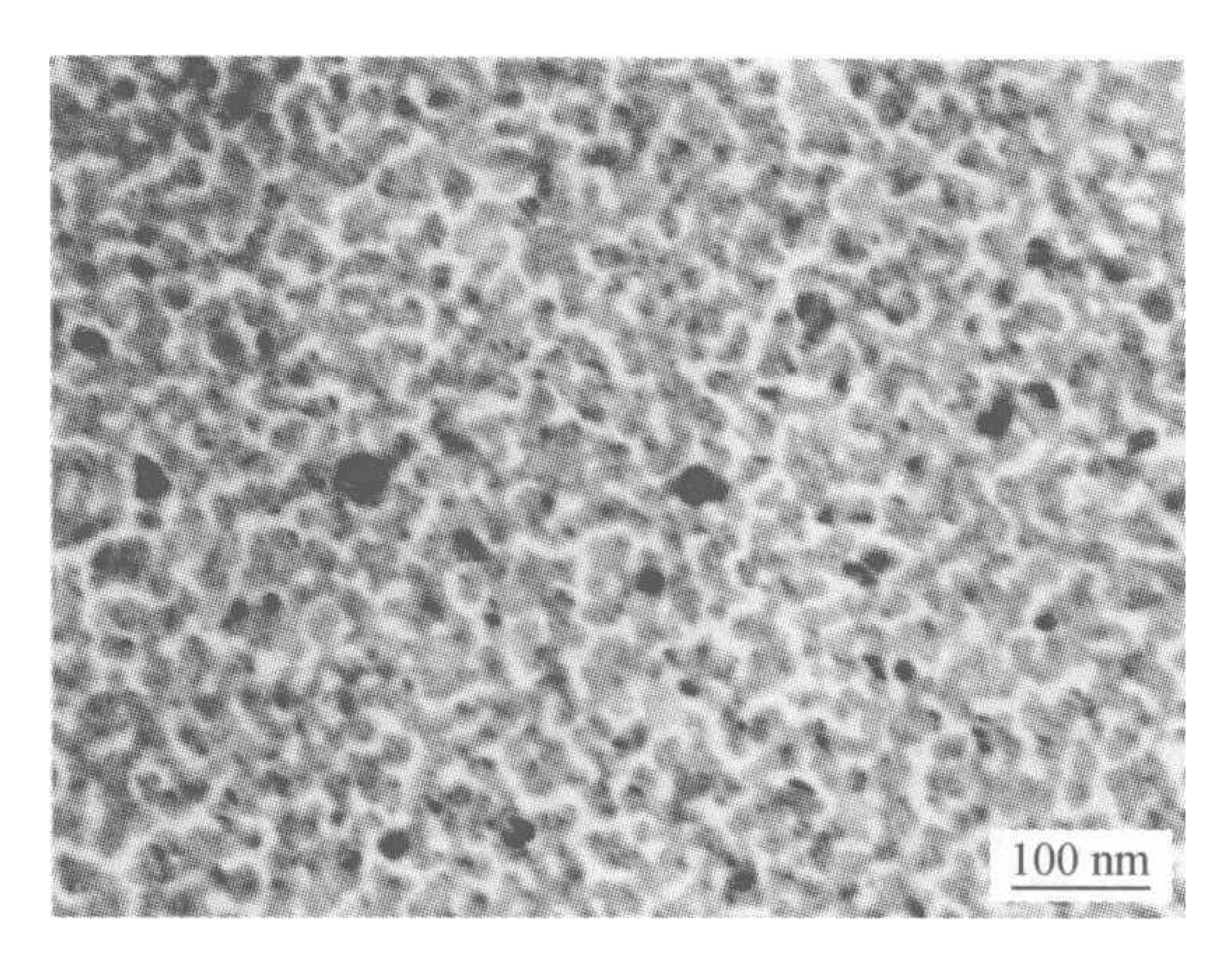


图 2-17 出现"迷津"结构的 $Ag\text{-}Cs_2O$ 薄膜

2.3.4 薄膜生长模式

纳米薄膜的生长有三种模式，如图 2-18 所示. 第一种是层状生长. 当原子向基底沉积时，其生长的原子团首先形成一层连续的膜，然后在第一层膜上再生长第二层，这样一层一层生长下去，形成一定厚度的薄膜. 这类薄膜是比较平整的. 第二种模式是岛状生长，当基底上形成原子团以后，沉积继续进行，原子团在三维方向长大，不但扩大面积而且高度增加形成岛状；当出现新的原子团时，也扩大成岛，岛在基底上不断增多、不断扩大，有些岛相互连接起来向连续膜发展. 这类薄膜的表面高低不平起伏大，有较大的粗糙度. 第三种模式是层状加岛状生长，是前两种模式的叠加，随沉积量的增加，既有层状生长形成，也有连续层上的岛状生长. 究竟什么薄膜材料以什么模式生长，取决于薄膜材料原子自身的相互作用力的大小和薄膜材料原子与基底原子的相互作用力的大小.

(a)

(b)

(c)

图 2-18 纳米薄膜的生长模式

(a) 层状生长；(b) 岛状生长；(c) 层状加岛状生长

§2.4 影响薄膜生长和性能的一些因素

蒸发沉积薄膜的生长和结构，受到下面几个因素的影响，即：基底材料的状况、污染情况以及沉积过程的各个参数. 下面简单地讨论除电性和磁性以外影响薄膜的生长和结构的几个重要因素和参数.

1. 基底材料

基底材料的原子结构形式(如单晶、多晶或无定型)会影响薄膜的原子结构形式，特别是基底的晶格常数与生长薄膜材料的晶格常数是否匹配，这对薄膜的生长有较大影响. 通常在无定型基底上生长的多晶薄膜具有较弱的晶粒取向. 基底的不完善结构(缺陷)也会对薄膜的成核生长有明显的影响.

基底和蒸发沉积材料原子间结合力的增强，通常使蒸发沉积原子的表面徙动性降低、初始晶核数量增多和薄膜附着力增强. 这些因素影响初始生长期间各小岛的合并、大小和结构.

基底和蒸发沉积薄膜两者膨胀系数的不一致，在工作温度不同于沉积温度时，会在薄膜中产生应力.

2. 基底温度

薄膜制备前，在真空中加热基底有重要作用，它可将基底表面净化，使污染物解吸.

在薄膜生长过程中，提高基底温度可使已凝聚原子的表面徙动性增大，有可能改变薄膜的晶体结构，如从无定型结构向多晶结构转变，或从多晶结构向单晶结构转变. 例如，在液氮温度下的玻璃基底上蒸积 Ag 薄膜是无定型结构的，而在室温下，制备较厚的 Ag 薄膜是多晶结构[15].

相邻层间的原子扩散随温度的提高而增强. 这种情况可使蒸发沉积期间多组分的复合薄膜变得更加均匀，但蒸发材料原子解吸的概率也随基底温度的增高而增高.

3. 污染

造成蒸发沉积薄膜污染的主要来源有：① 基底带有污染物；② 真空系统中的残余气体或蒸气；③ 蒸发源材料所释放出的气体；④ 加热器材料释放出的污染物.

污染的不良后果是蒸发沉积薄膜失去理想的原子结构和性能. 基底上一些污染(如手印)需要用化学试剂进行清洗. 基底的污染现象五花八门，针对不同的污染要采用不同的清洗方法.

尽管进行严格的净化处理，基底表面还是可能有污染物，这是因为在真空系统外

部完成的净化处理不能消除基底表面的吸附气体,吸附分子层需要在超高真空中除去.大多数污染物,包括吸附气体在内,其解吸速率在室温下都是很缓慢的,所以有必要在制备蒸发沉积薄膜前将基底加热到 200~400 ℃,以有效地除去污染物.

蒸发源材料在真空中会释放出气体,这些气体一般在蒸发温度或接近此温度时就能大量迅速地释放出来.金属材料中包含的气体(1 atm①,25 ℃)主要是 CO,N_2,CO_2,H_2,有时还有 O_2.对这些金属蒸发源材料的主要除气方法,是在制备薄膜前,用挡板挡住蒸发沉积基底,预蒸发一小部分源材料使其放气.

4. 蒸积速率

蒸积速率影响薄膜成核时所达到的过饱和度,对成核取向有影响.在蒸发沉积薄膜开始阶段用较高的蒸积速率,容易提高成核的过饱和度与成核密度.

以不同蒸积速率获得的薄膜,其光学性能可能会有差异.例如,Ag 薄膜的光透过率与薄膜厚度的关系曲线会因蒸积速率的不同而有较大差别[19],如图 2-19 所示.

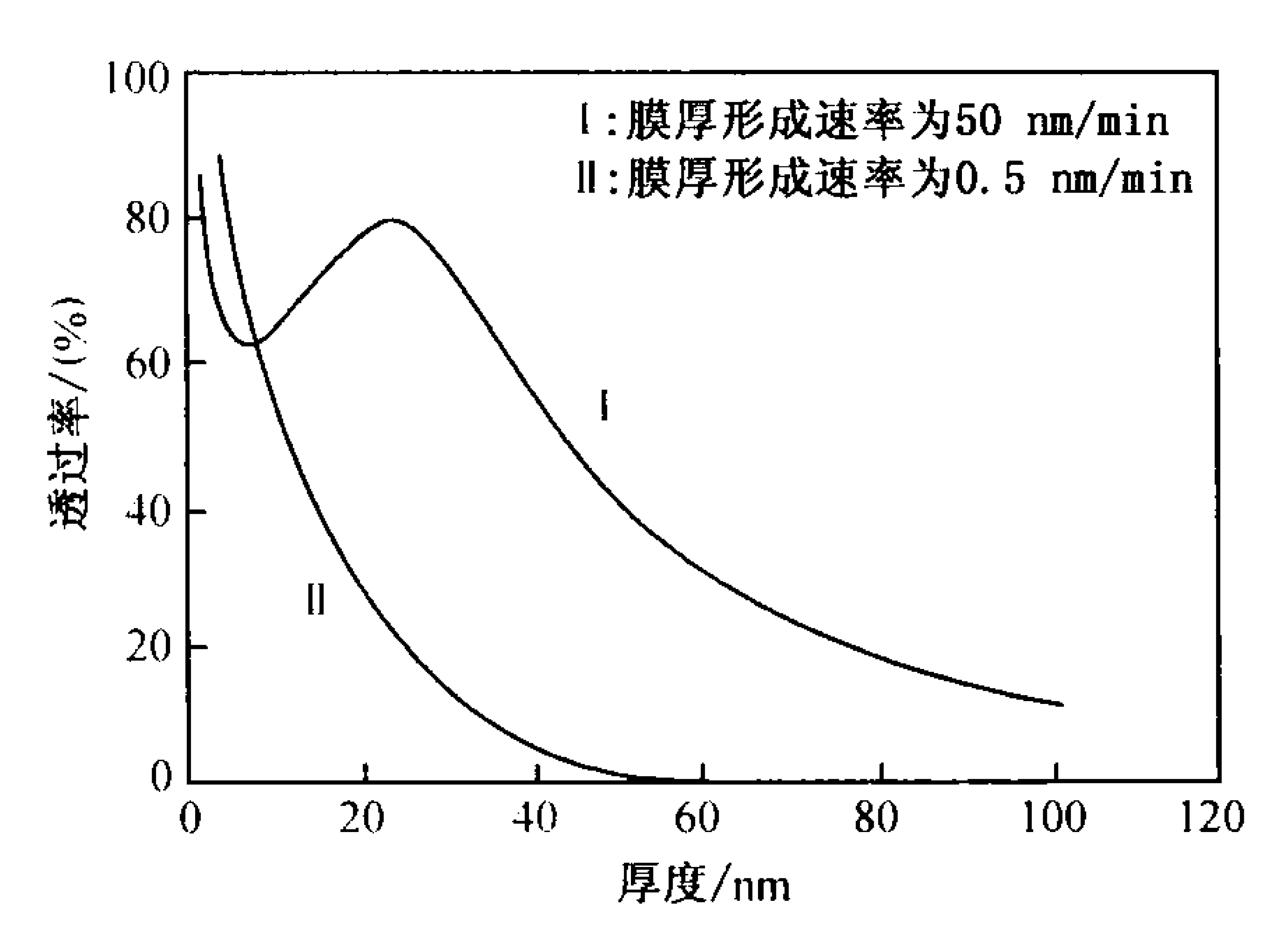


图 2-19 Ag 薄膜的光透过率与薄膜厚度关系曲线

Ag 的蒸积速率高,薄膜厚度形成速率也高,当后者达到 50 nm/min 时,在入射光波长为 480 nm 的情况下,图中的曲线Ⅰ出现了峰和谷.而当蒸积速率较低,薄膜厚度形成的速率只有 0.5 nm/min 时,在入射光波长为 480 nm 的情况下,曲线Ⅱ是单调变化的.

5. 被蒸发原子到达基底的入射角

入射角是指介于基底表面的法线和蒸发原子入射方向之间的夹角.它的大小对形成蒸发沉积薄膜的结构有影响,外来原子在基底表面的徙动方向和速率也受

---

① "atm"是"标准大气压"的单位符号,1 atm=101 325 Pa.

其影响. 当原子垂直入射基底时，有可能形成较粗的结构，入射的原子向着源的方向呈柱状生长[20].

6. 到达基底原子的动能

热蒸发沉积时，被蒸发的原子能量遵从麦克斯韦(Maxwell)分布. 若蒸发源的等效温度是 1500 K，则典型的能量峰值是 0.2 eV. 溅射沉积时，被溅射原子能量分布的峰值在 4 eV 左右. 大能量的原子容易促使所形成的薄膜与基底的结合，它会影响薄膜原子结构. 另一方面，到达基底的原子动能大，可使原子在基底表面的徙动增加，从而促进了粒子生长速率，也加速了粒子间的结合，但这样形成的薄膜往往会有缺陷，需经退火热处理才能得到理想的结构.

参 考 文 献

[1] 吴自勤，王兵. 薄膜生长. 北京：科学出版社，2001

[2] 吴锦雷，刘惟敏，董引吾等. 科学通报，1993，38(3)：210

[3] Wehner G K, Anderson G S. Handbook of Thin Film Technology. New York: McGrow-Hill, 1970

[4] Rol P K, Fluit J M, Kistemaker J. Physica, 1960, 26: 1009

[5] Almen O, Bruce G.. Nucl. Instr. Methods, 1961, 11: 257

[6] Magnuson G D, Carlston C E. J. Appl. Phys., 1963, 34(11): 3267

[7] Laegreid N, Wehner G K. J. Appl. Phys., 1961, 32(3): 365

[8] Behrisch R, Henrik A H. Sputtering by Particle Bombardment. edition II. New York: Wiley, 1984

[9] Matsunami N, et al. Energy Dependence of the Yield of Ion-Induced Sputtering of Monoatomic Solids. New York: Wiley, 1983

[10] 染野檀，安盛岩雄著. 表面分析. 郑伟谋译. 北京：科学出版社，1980

[11] Oechsner H. Z. Physik, 1970, 238: 433

[12] Berry R W, Hall P M, Harris M T. Thin Film Technology. Bell Telephone Lab Series, 1968

[13] 陈光华，邓金祥. 新型电子薄膜材料. 北京：化学工业出版社，2002

[14] 吴锦雷，薛增泉. 真空，1982，3：30

[15] 吴锦雷，刘希清，吴全德. 电子管技术，1983，1：8

[16] Walton D. J. Chem. Phys., 1962, 37: 2182

[17] 薛增泉，吴全德. 薄膜物理. 北京：电子工业出版社，1991

[18] Hayashi C. J. Vac. Sci. Tech. A, 1987, 5(4): 1375

[19] Sennett R S, Scott G D. J. Opt. Soc. Am., 1950, 40: 203

[20] Chopra K L, Randlett M R. J. Appl. Phys., 1968, 39(3): 1874

第三章　纳米薄膜材料的表征

在纳米材料的制备过程和性能研究中需要知道有关参量，例如材料的结构状况、成分组成、缺陷分布、能级结构等，这些参量对改善材料制备工艺和提高材料性能具有不可缺少的参考价值. 为此，我们可以通过各种分析手段来得到相关信息，这就是纳米薄膜材料的表征技术.

§3.1　薄膜材料的表征技术

3.1.1　主要表征方法和用途

为得到纳米薄膜材料的原子结构，可以采用 X 射线衍射（X-ray diffraction，简称 XRD）、低能电子衍射（low-energy electron diffraction，简称 LEED）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，简称 SEM）、扫描隧道显微镜（scanning tunnelling microscope，简称 STM）、原子力显微镜（atomic force microscope，简称 AFM）、TEM 等手段，获知薄膜材料中原子排列是否有序. 若有序，是长程有序还是短程有序？若是长程有序，它的晶格点阵和晶面间距是如何的？这些可以通过分析衍射信息得到. 若想知道薄膜材料的原子结构形貌像，可以利用各类显微镜获得.

要想知道纳米薄膜材料的成分组成情况，可以采用 X 射线光电子能谱学（X-ray photoelectron spectroscopy，简称 XPS）、俄歇电子能谱学（Auger electron spectroscopy，简称 AES）、出现电势能谱学（appearance potential spectroscopy，简称 APS）等手段，使材料受到外界粒子（电子或光子）的轰击而发射电子，通过分析这些电子所带有的能量信息，来确定材料由什么元素组成. 通过分析能谱图中谱线的化学位移或物理位移，还能知道更多各元素间相互结合的情况.

纳米薄膜材料的表征除需要研究原子结构外，还要研究其电子结构. 电子结构又分能带结构和电子态等，这些研究可以利用紫外光电子能谱学（ultraviolet photoelectron spectroscopy，简称 UPS）、角分解光电子能谱学（angular resolved photoelectron spectroscopy，简称 ARPES）、拉曼（Raman）散射谱等手段来进行.

对材料的原子结构、电子结构和成分而言表征手段是多样的，究竟选择哪种表征手段最为合适，要视纳米薄膜材料本身的情况而定. 例如，如果纳米薄膜材料的导电性不好，想要获得原子像可以选用原子力显微镜；如果纳米薄膜材料在事先（即已经完成薄膜制备）没有制作好透射电子显微镜的样品，而后来想知道此材料

的原子结构形貌像，那么可以选用扫描电子显微镜或扫描隧道显微镜.

一台表征分析设备往往具有多种功能.例如，透射电子显微镜同时具有电子衍射的功能；扫描电子显微镜往往可以同时通过次级电子发射的能量分析来判断样品的成分组成；有的低能电子衍射设备同时具有俄歇电子能谱仪的功能.

表征设备中的探测源可以是电子束、光子束、离子束或中性粒子.设备中的附加环境可能涉及电场、磁场、超高真空等，有时也需要提供温度(加热或低温)环境.

常用的纳米薄膜材料表征分析方法的名称及主要用途见表3-1.

表3-1 常用的纳米薄膜材料表征分析方法名称及主要用途

表征分析方法名称	英文简称	主要用途
低能电子衍射	LEED	有序原子结构分析
透射电子显微镜	TEM	样品形貌像
扫描电子显微镜	SEM	样品形貌像
扫描隧道显微镜	STM	样品形貌像
原子力显微镜	AFM	样品形貌像
X射线光电子能谱	XPS	成分分析
俄歇电子能谱	AES	成分分析
出现电势能谱	APS	成分分析
紫外光电子能谱	UPS	电子结构分析
角分解光电子能谱	ARPES	电子结构分析
拉曼散射谱	Raman	原子态分析

3.1.2 入射粒子与固体表面的相互作用

当入射粒子[如电子、离子、光子(电磁波)等]与固体(材料)表面相互作用后，可产生其自身的透射、散射、反向散射，也可产生材料的电子、离子、光电子、光子等的发射，如图3-1所示.

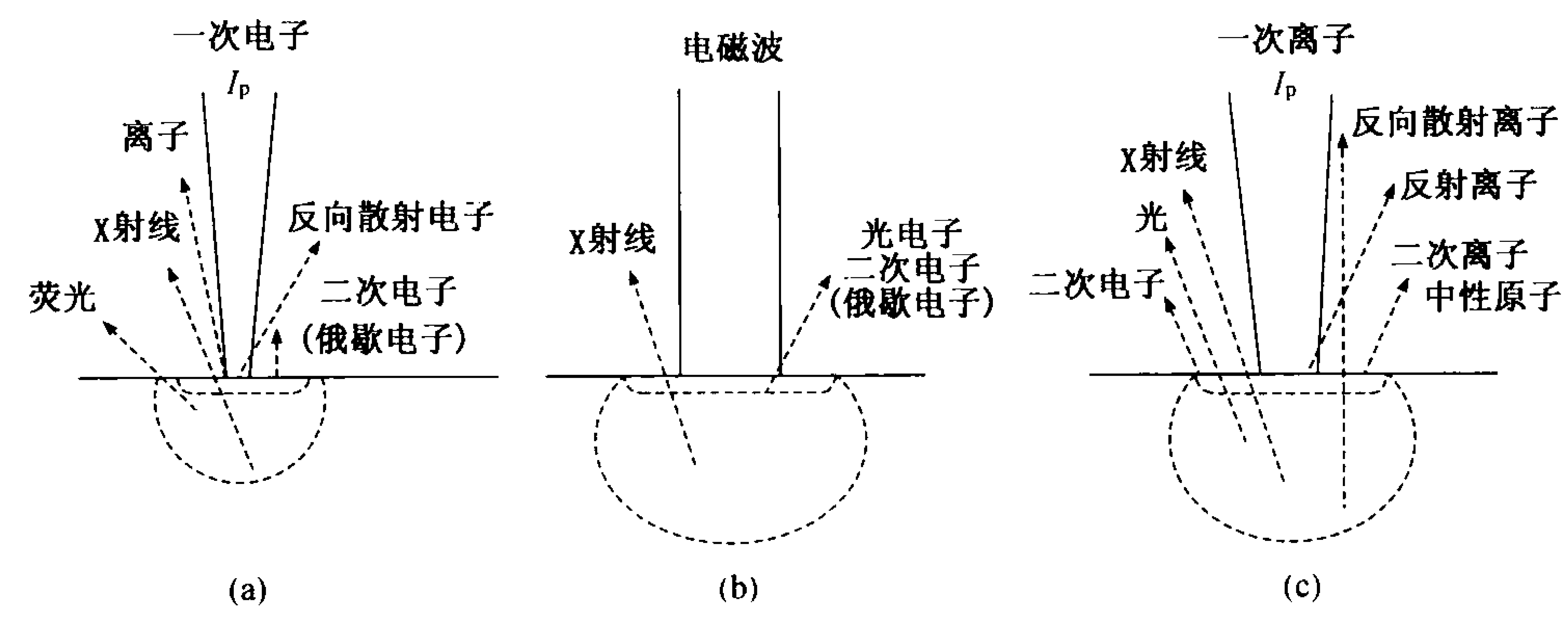


图3-1 入射粒子与固体表面相互作用的模式图

入射粒子通过与固体(材料)的相互作用而发生的散射可分为以下两种：

(1) 弹性散射：入射粒子和散射粒子的总能量在散射前后是守恒的，它们只是改变了运动方向.

(2) 非弹性散射：入射粒子和散射粒子的总能量在散射前后是不守恒的，总能量的一部分转变为其他能量形式，例如激发出材料内部的电子或引起材料的晶格振动等.

一般情况，若入射粒子速度 u_p 大于材料内部电子轨道运动速度 u_e，则以非弹性散射为主；若 $u_p \ll u_e$，则以弹性散射为主[1]. 在俄歇电子能谱和 X 射线光电子能谱中，可以认为非弹性散射是主要的.

在能量为 100～10 000 eV 的入射电子作用下，材料中被激发出的次级电子逸出深度约为 0.5～3 nm[2]，也就是说，在这个入射电子能量范围所进行的分析是材料表面分析. 高能电子或离子入射材料，其激发的深度较深，波及的范围也较大，它可以产生联级效应，除材料表面分析所需要的信息外，还带有材料体内的信息.

§3.2 原子结构的表征

3.2.1 低能电子衍射

产生衍射的基本条件是

$$2d\sin\theta = n\lambda, \tag{3-1}$$

式中 d 是晶体的原子层间距离，θ 是粒子入射方向与晶面的夹角，n 是正整数，λ 是入射光子或电子的波长.

运动的电子具有波动性，电子束波长 λ 与电子速度 u 间的关系是

$$\lambda = h/mu, \tag{3-2}$$

式中 h 是普朗克常量($h=6.626\times10^{-34}$ J·s)，m 是电子质量($m=9.109\times10^{-31}$ kg). 当电子被电势差 V 加速，其速度 u 为

$$u = \sqrt{2\frac{e}{m}V}, \tag{3-3}$$

式中 e 为电子的电量($e=1.602\times10^{-19}$ C). 由式(3-2)和式(3-3)得到

$$\lambda = h\sqrt{\frac{1}{2em}}\frac{1}{\sqrt{V}}, \tag{3-4}$$

代入数值得到

$$\lambda = 1.225/\sqrt{V}, \tag{3-5}$$

式中 λ 的单位为 nm，V 的单位为 V. 由式(3-5)可知，在 1 V 电压作用下的电子束

波长约为 1.2 nm，在 100 V 电压作用下的电子束波长约为 0.12 nm，在 10 kV 电压作用下的电子束波长约为 0.012 nm. 低能电子(20～1000 eV)的波长与一般无机晶态固体材料的晶格常数接近，发生的衍射角度易于测量，所以低能电子衍射被广泛采用；而约 10 kV 电压作用下的电子衍射属于高能电子衍射(high-energy electron diffraction，简称 HEED).

1. 晶体衍射的消光条件和重叠条件

二维晶体和三维晶体的衍射条件在很多书中都有介绍，此处不赘述. 需要提到的是，实验中往往在本应符合衍射基本条件的衍射点或衍射环之处没有出现衍射，这很可能是晶体衍射的消光条件和重叠条件造成的.

三维晶体衍射基本条件是

$$\begin{cases} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = H\lambda, \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) = K\lambda, \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = L\lambda, \end{cases} \tag{3-6}$$

式中 a,b,c 分别是晶体三维方向上的原子间距，α,β,γ 分别是三维方向上的衍射电子出射角，$\alpha_0,\beta_0,\gamma_0$ 分别是三维方向上的入射电子与晶面的夹角，H,K,L 是整数(取值为 $0,\pm1,\pm2,\cdots$).

在三维晶体的衍射中，下层晶格的反射电子相位可能与表面层反射电子反相，造成衍射消光. 考虑到消光条件，H,K,L 要满足另外附加的条件才能出现衍射点或环：

(1) 面心立方(face-centered cubic，简称 fcc)晶体材料，要求 H,K,L 全是偶数或全是奇数；

(2) 体心立方(body-centered cubic，简称 bcc)晶体材料，要求 H,K,L 三者相加等于偶数.

在立方晶体中，晶面间距 d 为

$$d = \frac{na}{\sqrt{H^2+K^2+L^2}}, \tag{3-7}$$

式中 n 为正整数. 令 $nh=H, nk=K, nl=L$，则

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \tag{3-8}$$

式中 h,k,l 称为米勒(Miller)指数.

多晶薄膜材料的 $\sqrt{H^2+K^2+L^2}$ 值对应着不同直径的衍射环，但有些环因直径数值太接近而不能分辨，这就是重叠条件. 例如，Ag 是 fcc 结构，Ag 纳米粒子薄膜的衍射环一般能看到 6～8 个，其中有的环粗一点，这可能就是由重叠在一起的环形成的. 表 3-2 列出了多晶 fcc 晶体和 bcc 晶体衍射环的计算数值，从该表中列出的数值可以看到消光条件和重叠条件在衍射环观察中所起的作用.

表 3-2　多晶 fcc 晶体和 bcc 晶体的衍射环计算

fcc 晶体				bcc 晶体			
序　号	HKL	$\sqrt{H^2+K^2+L^2}$	备　注	序　号	HKL	$\sqrt{H^2+K^2+L^2}$	备　注
(1)	1 1 1	$\sqrt{3}$		(1)	0 1 1	$\sqrt{2}$	
(2)	0 0 2	2		(2)	0 0 2	2	
(3)	0 2 2	$\sqrt{8}$		(3)	1 1 2	$\sqrt{6}$	
(4)	1 1 3	$\sqrt{11}$	两者重叠	(4)	0 2 2	$\sqrt{8}$	
(5)	2 2 2	$\sqrt{12}$		(5)	0 1 3	$\sqrt{10}$	
(6)	0 0 4	4		(6)	2 2 2	$\sqrt{12}$	
(7)	1 3 3	$\sqrt{19}$	两者重叠	(7)	1 2 3	$\sqrt{14}$	
(8)	0 2 4	$\sqrt{20}$		(8)	0 0 4	4	
(9)	2 2 4	$\sqrt{24}$		(9)	0 3 3	$\sqrt{18}$	
(10)	1 1 5	$\sqrt{27}$	两者重叠	(10)	0 2 4	$\sqrt{20}$	两者重叠
(11)	3 3 3	$\sqrt{27}$		(11)	2 3 3	$\sqrt{22}$	
(12)	1 3 5	$\sqrt{35}$	三者重叠	(12)	1 0 5	$\sqrt{26}$	两者重叠
(13)	0 0 6	6		(13)	1 3 4	$\sqrt{26}$	
(14)	2 4 4	6		(14)	0 4 4	$\sqrt{32}$	

2. 低能电子衍射的基本装置

低能电子衍射的基本装置由电子枪、电源、球面栅、荧光屏、样品台和真空系统组成，如图 3-2 所示.

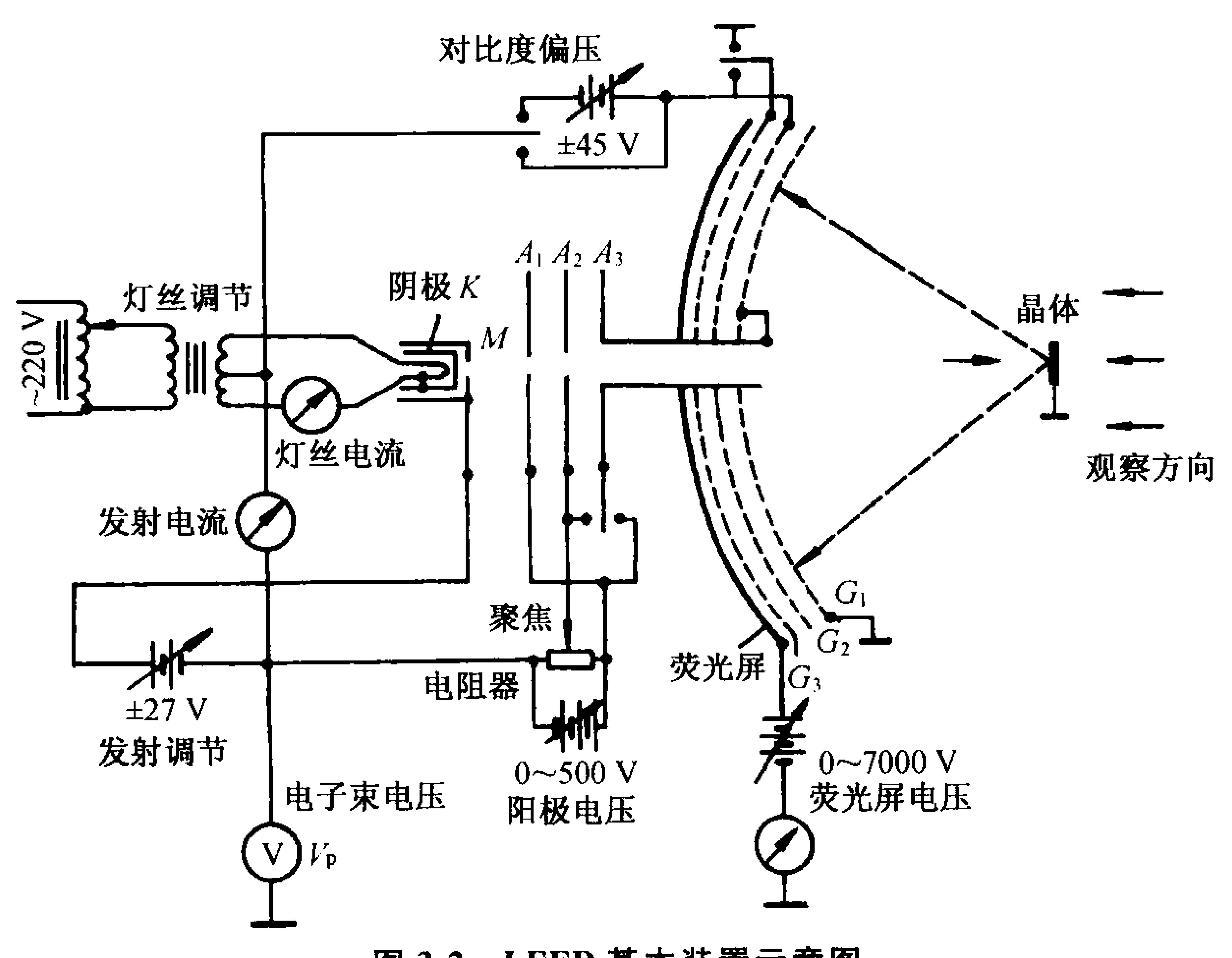


图 3-2　LEED 基本装置示意图

3. 二维晶格的衍射图像与倒易晶格

二维晶格的衍射图像实际上是它的二维倒格点在荧光屏上的投影[3,4]. 倒易晶格(也称做倒格子)平面和实际的二维晶格平面是平行的. 设实际晶格位于 O 点,以 O 点为起点做矢量 $\overrightarrow{OO'}$,长度为 $|\overrightarrow{OO'}| = 1/\lambda$,方向为入射束方向 $\boldsymbol{s}_0$($\boldsymbol{s}_0$ 是单位矢量),则

$$\overrightarrow{OO'} = \boldsymbol{s}_0/\lambda. \tag{3-9}$$

以 O 为球心、$1/\lambda$ 为半径做一球面,这个球面称为埃瓦尔德(Ewald)球面. 先以 O' 点为二维倒易晶格的原点做倒易晶格点阵,再通过这些点阵点做垂线,这些垂线称为倒易晶格杆(也称做倒格子杆). 倒易晶格杆与埃瓦尔德球面相交有交点,从 O 点到交点的方向就是衍射方向,如图 3-3 所示[5].

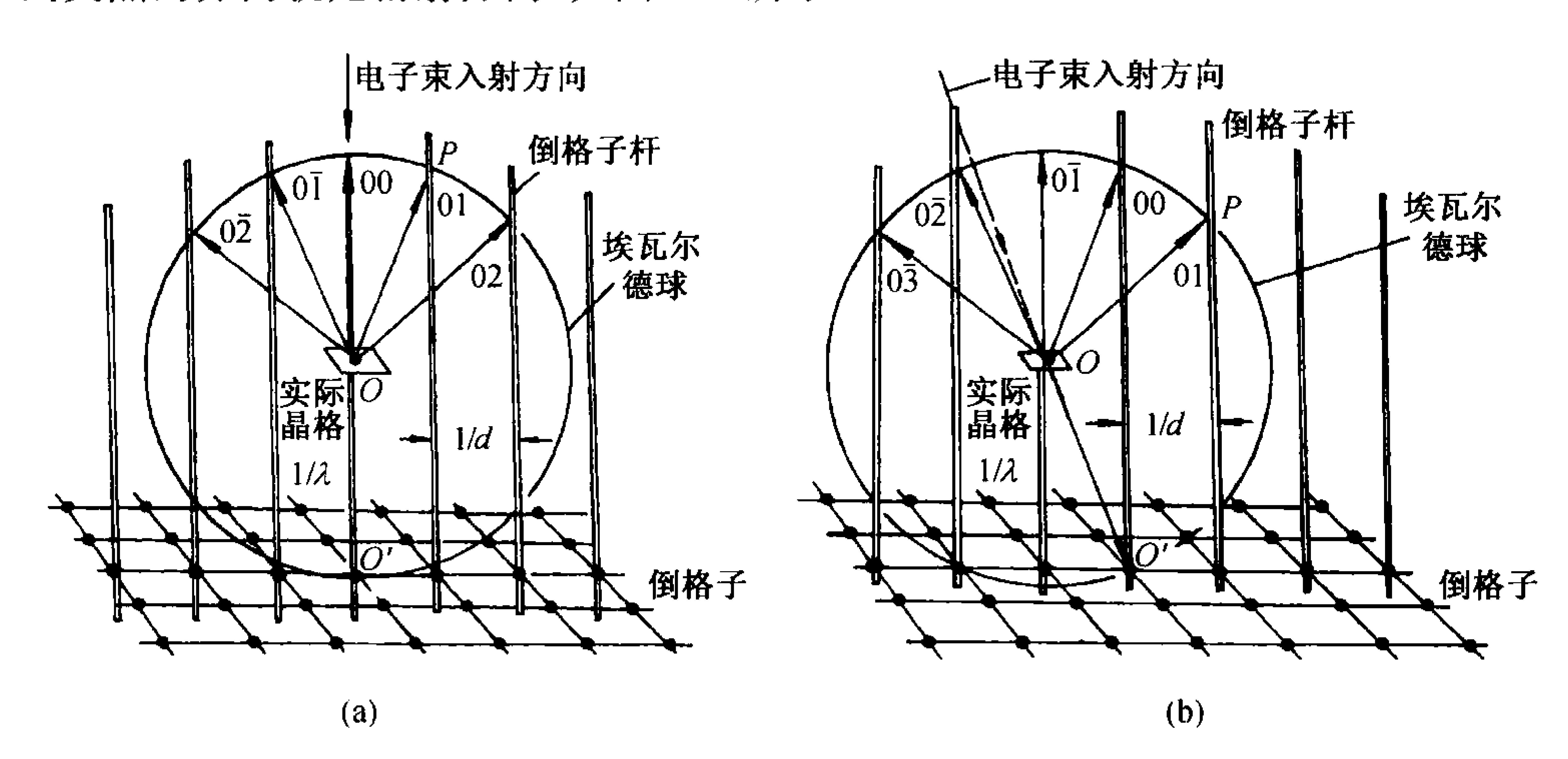


图 3-3 由二维倒格子和埃瓦尔德球确定衍射方向

(a) 电子束垂直入射;(b) 电子束斜向入射

既然衍射方向取决于倒易晶格杆与埃瓦尔德球面的交点,如果样品处于荧光屏的球心,则不难证明荧光屏上的 LEED 图案就是二维倒易晶格的投影. 如图 3-4(a)所示,当电子束垂直入射时,荧光屏上的 A 点对应(00)衍射点,B 点对应(01)衍射点. AB 在平面上的投影 $A'B'$ 为

$$A'B' = r\sin\theta \approx r\frac{|\boldsymbol{a}^*|}{1/\lambda} = r\lambda|\boldsymbol{a}^*|, \tag{3-10}$$

式中 r 是荧光屏半径,$\boldsymbol{a}^*$ 是倒易晶格基矢. 当电子束斜向入射时,如图 3-4(b)所示,它们的投影距离为

$$A'B' = r[\sin(\theta_1 + \theta_2) - \sin\theta_1] \approx r\lambda|\boldsymbol{a}^*|. \tag{3-11}$$

可见,电子束不论是垂直入射还是斜向入射,投影点间的距离基本不变,只是随

(00)点平移了一段,从观察窗看到的衍射图案形状是一样的.

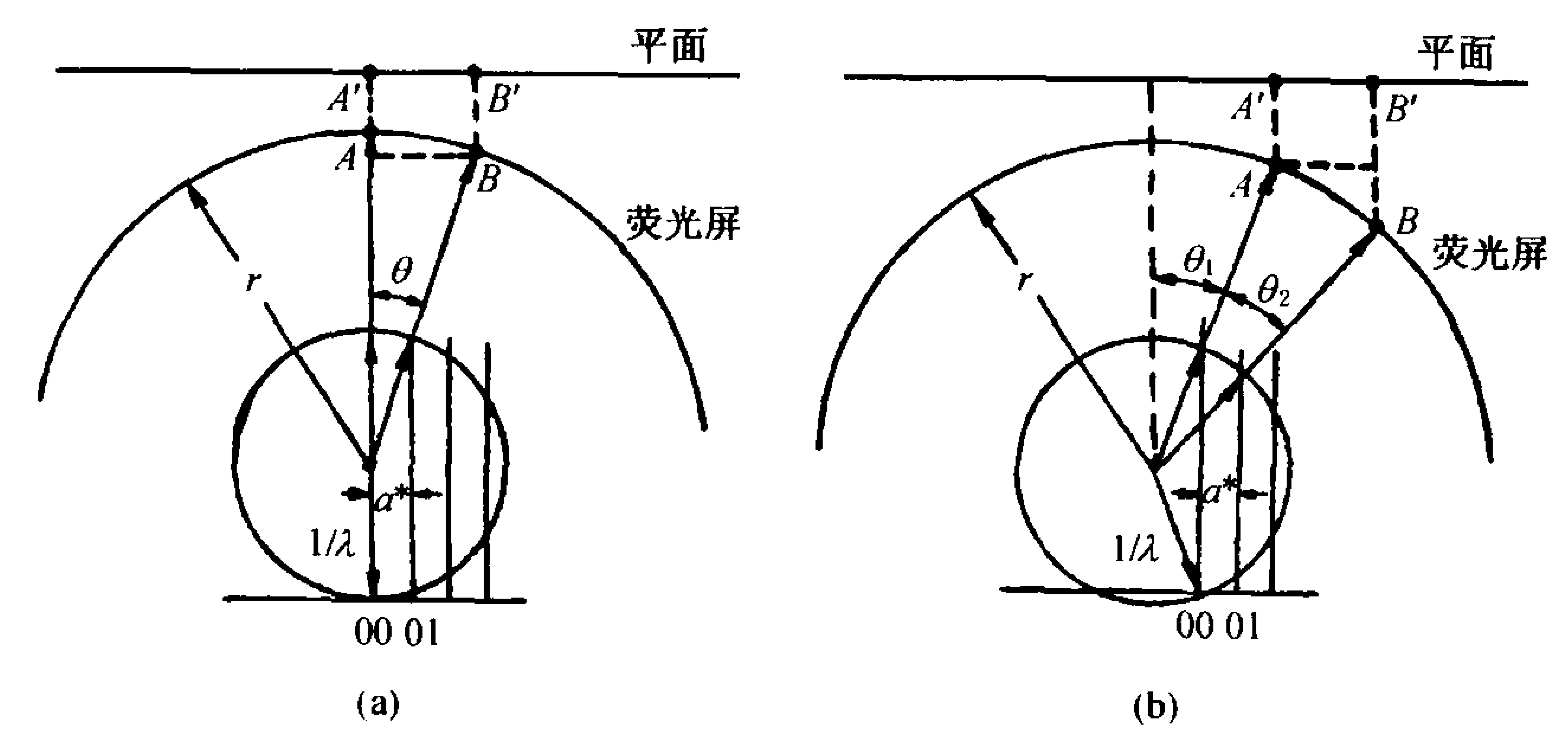


图 3-4 电子束垂直入射和斜入射时电子衍射图案的平移

(a) 电子束垂直入射时衍射点的位置;(b) 电子束斜向入射时衍射点的位置

当入射电子能量变化时,LEED 图案会随着变化:当入射电子能量上升时,电子束波长下降,埃瓦尔德球半径增大,由于倒易晶格形状和大小是不变的,则倒易晶格杆与埃瓦尔德球交点的夹角变小,故荧光屏上的衍射点向中心收缩;反之,当入射电子能量下降时,荧光屏上衍射点散开,衍射点间距离拉大,如图 3-5 所示[6].人们可用以上规律来判断哪个衍射斑点是中心点.

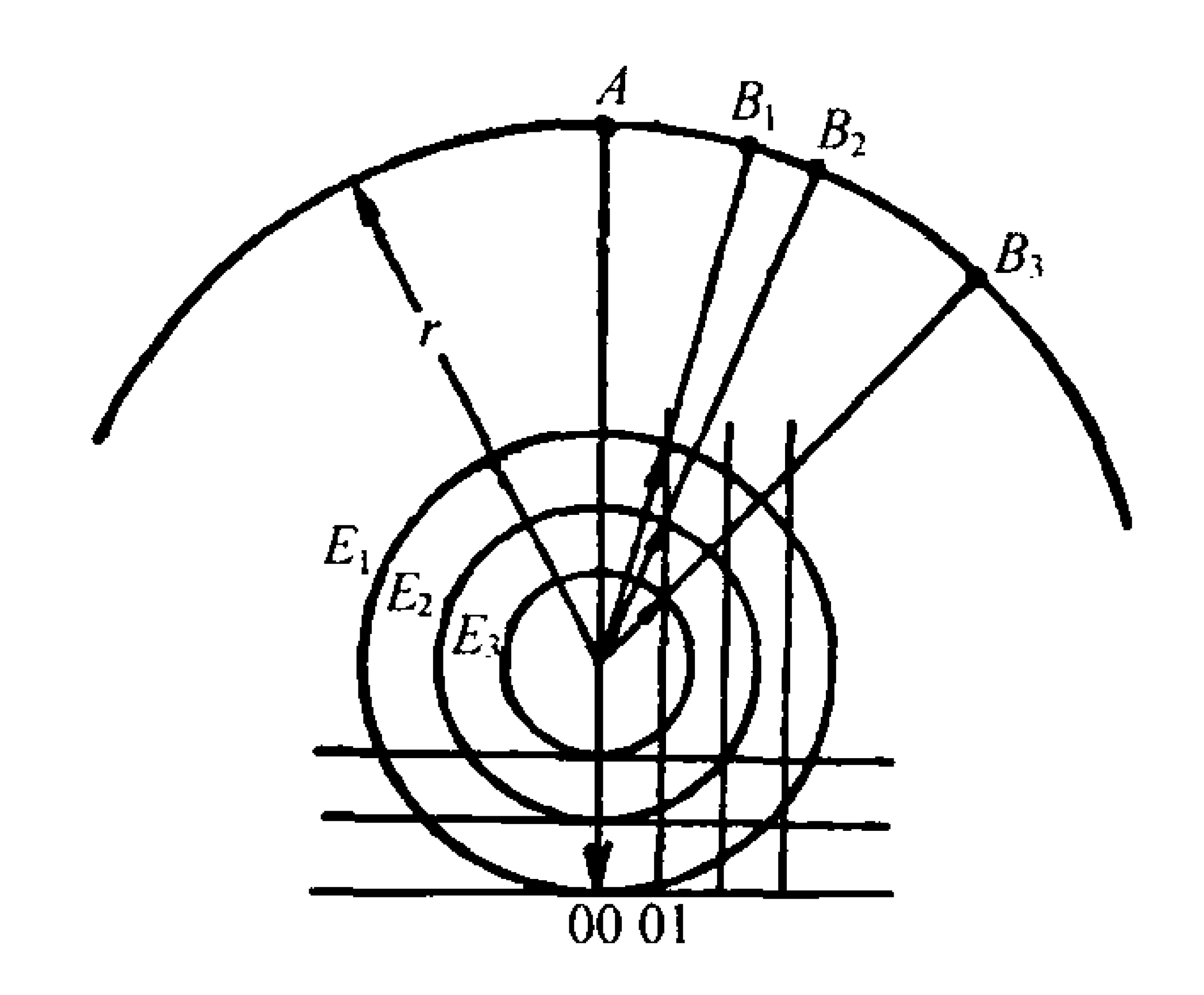


图 3-5 入射电子能量变化($E_1>E_2>E_3$)时 LEED 图案的变化

3.2.2 透射电子显微镜

透射电子显微镜(TEM)因具有高放大倍数和高分辨率而被广泛应用,样品的形貌像真实可靠,放大倍数可达 5×10^5 倍,分辨率可达 0.1 nm,是研究材料原子结构的有效仪器设备.它还可以有电子衍射图像的配合来分析样品的结晶状况.不过,送入 TEM 中的观测样品是需要特意制备的.

1. 放大的三种工作状态

TEM 由电子枪、样品架、物镜、物镜光阑、选区光阑、中间镜、投影镜和荧光屏组成，其中物镜、中间镜和投影镜构成了成像系统. 它有三种放大的工作状态：高放大倍数、中放大倍数和低放大倍数，如图 3-6 所示[6].

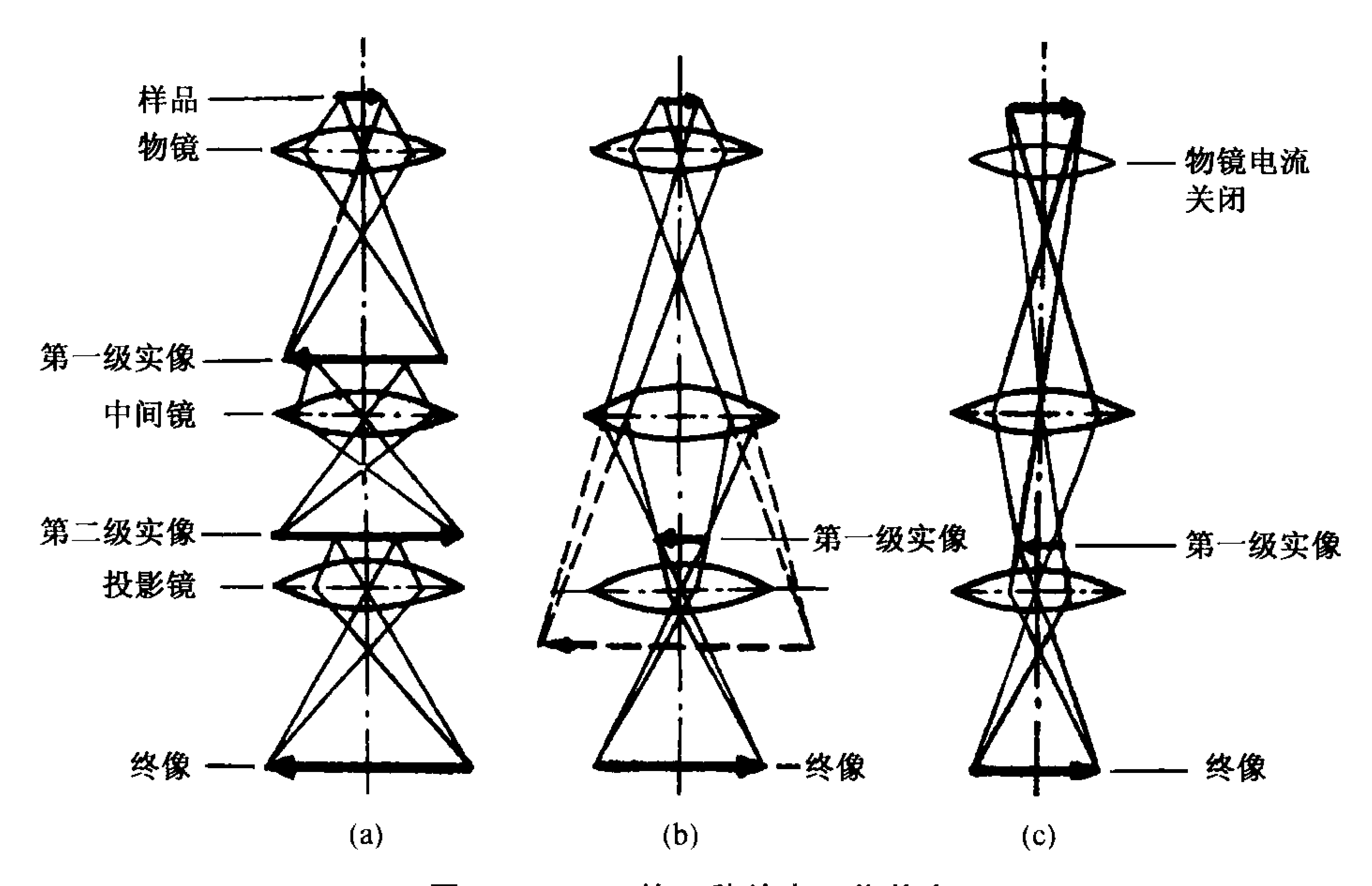


图 3-6 TEM 的三种放大工作状态

(a) 高放大倍数；(b) 中放大倍数；(c) 低放大倍数

物镜的放大倍数约为几十倍到 100 倍；中间镜有较小的放大倍数，约为几倍到 20 倍；投影镜有较大的放大倍数，可放大 300 倍. TEM 在高放大倍数工作状态时，三个电子光学透镜都起放大作用：样品先经物镜放大得到第一级实像，再经中间镜放大得到第二级实像，最后经投影镜放大在荧光屏上得到终像. TEM 在中放大倍数工作状态时，先通过改变物镜焦距，使物镜成像于中间镜的下方，中间镜再以物镜像为虚像，形成缩小的实像于投影镜的上方，最后得到总放大倍数几千至几万倍的终像. TEM 在低放大倍数工作状态时，关掉物镜电流，减小中间镜电流，使中间镜起长焦距放大镜的作用，成第一级实像于投影镜上方，可得总放大倍数为 50～300 倍的终像.

2. TEM 的电子衍射

在 TEM 中，当电子束穿过样品时，电子的透射和衍射都是客观存在的. 物镜光阑加入时，那些透射的电子可以通过，而衍射电子被阻挡掉了. 当去除物镜光阑而加入选区光阑，此时，透射的电子被阻挡，而衍射电子可以通过，如图 3-7 所示.

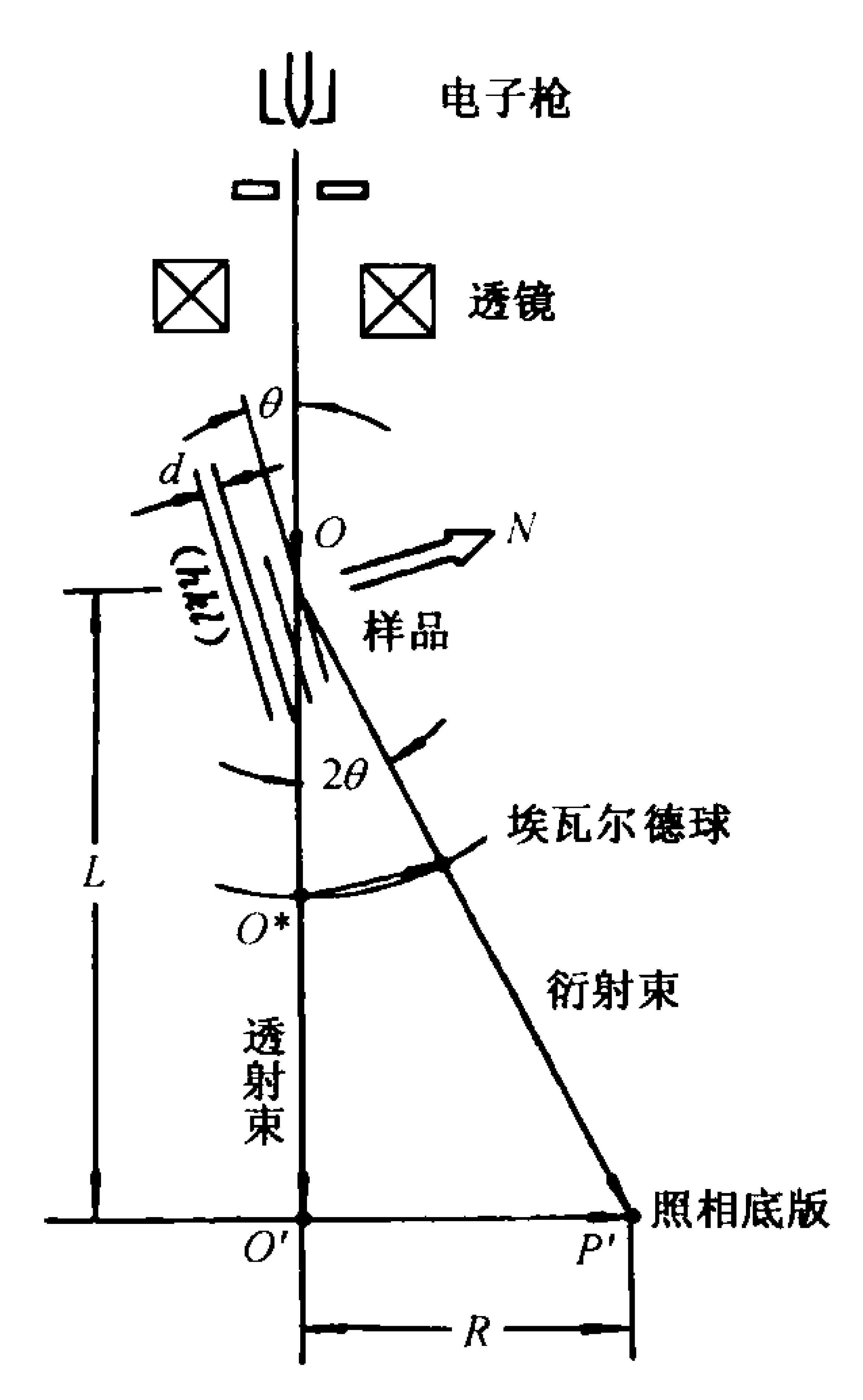


图 3-7 TEM 的电子衍射示意图

若荧光屏上衍射斑点 P' 与中心 O' 距离为 R，则

$$R = L\tan 2\theta \approx L \cdot 2\theta = L\,\frac{\lambda}{d}, \tag{3-12}$$

$$Rd = L\lambda, \tag{3-13}$$

式中 L 为样品到荧光屏的距离，它由电子显微镜尺寸决定，是已知的；λ 是电子束波长，由电子加速电压决定，也是已知的. 因此只要测出 R，即可计算得到样品的晶面距离 d.

3.2.3 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)是最直接研究材料结构的设备之一，它可以不像 TEM 那样需要特意制备样品，只要样品的边长尺寸小于 1 cm 就可以放入 SEM 中进行结构观察. 一般，SEM 设备都具有可同时进行成分分析的功能，因此获得的信息较多. 不过，SEM 的放大倍数和分辨率不如 TEM 高，放大倍数一般为几万倍，最好的可放大 1×10^5 倍，分辨率一般为 10～20 nm，好的可达到 5 nm.

SEM 工作的基本原理如图 3-8 所示，它由电子枪、物镜、检测器、显示器和扫描发生器等组成.

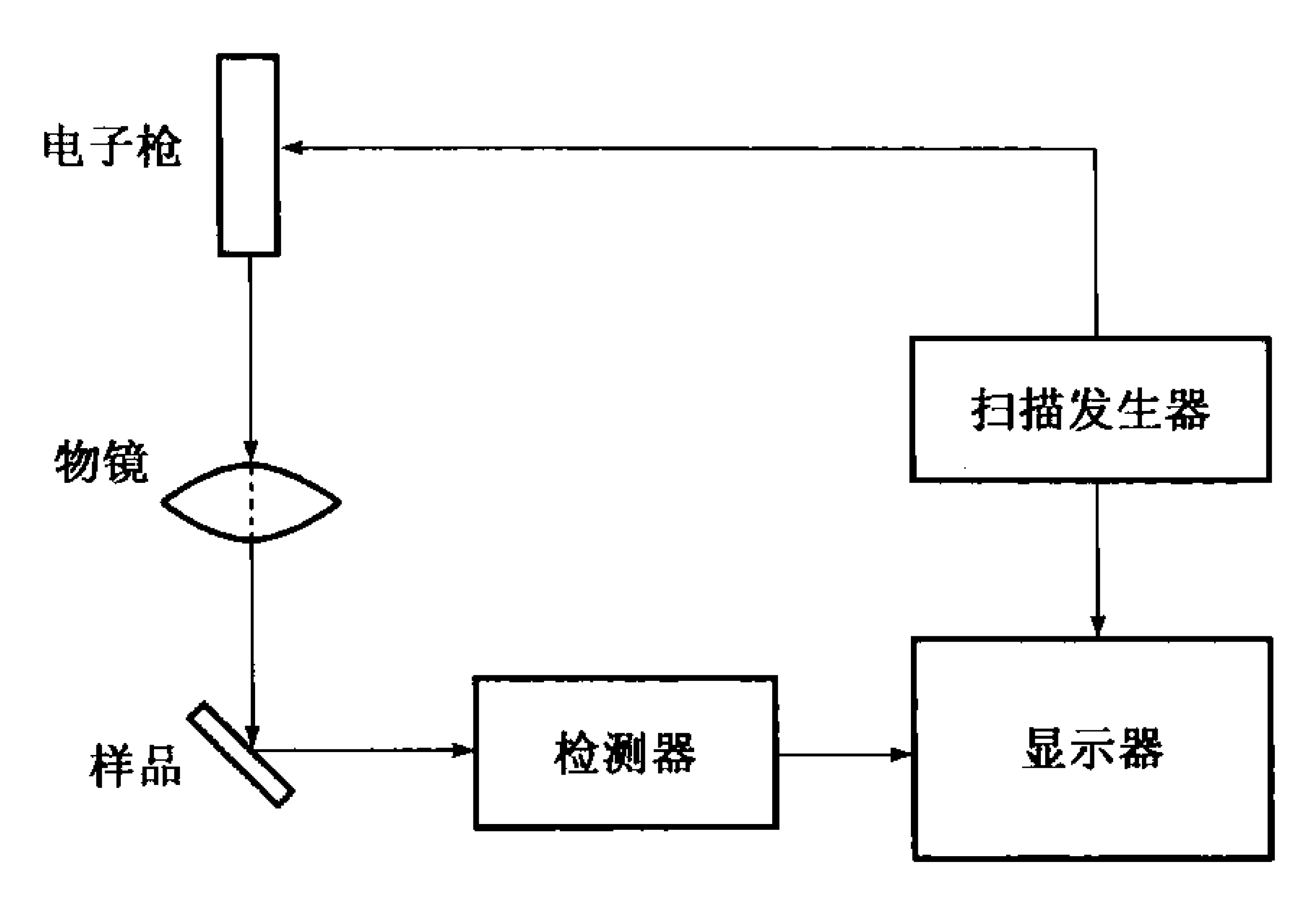


图 3-8 SEM 的基本工作原理方框图

在电子枪中，从电子源发出的电子流经两级聚束镜和双偏转线圈形成扫描电子束，电子束经物镜后射到样品上，用同一扫描信号发生器控制扫描电镜的初级电子束和显示器的显示电子束，作同步扫描；然后样品表面产生的次级电子和背散射电子等各种信号被检测器接收处理，得到表面结构形貌像和其他信息，如俄歇电子等. 若 SEM 中有更多的附加设备，还可以探测特征 X 射线、荧光图像和吸收电子等，选择带有不同信息的次级电子，就可以获得样品结构和成分的不同信息.

SEM 要求样品具有导电性能，否则样品表面会产生电荷积累而影响对结构的观察和对样品成分的分析. 对导电性差的样品，可以在其上喷涂薄层的 Au 或 C 以改进导电性.

3.2.4 扫描隧道显微镜

自从 1981 年发明了扫描隧道显微镜(STM)后，它在纳米科学技术发展中发挥了重要作用. STM 的横向分辨率可以达到 0.1 nm，纵向(样品深度方向)分辨率可以达到 0.01 nm，它是目前材料结构分析中分辨率最高的设备. STM 不一定要求工作在真空条件下，这样对某些样品(如含有水分的生物样品)是非常有利的. 不过，STM 要求样品具有一定的导电性，且 STM 设备对减震要求很高；再有，STM 图像的横向尺寸会因扫描针尖的曲率半径不同而有不同的放大假像.

STM 利用针尖测量导电样品的隧道电流来反映样品表面的结构起伏. 由压电效应驱动的针尖在离样品表面 1 nm 范围内加上几伏的偏压，针尖和样品间产生 0.1～1 nA 的隧道电流，隧道电流与表面原子的高低有非常敏感的关系，于是得到表面的原子级形貌像. STM 的基本工作原理如图 3-9 所示[7]，它主要由四部分组成：防震系统、扫描系统、控制电路系统和图像显示系统.

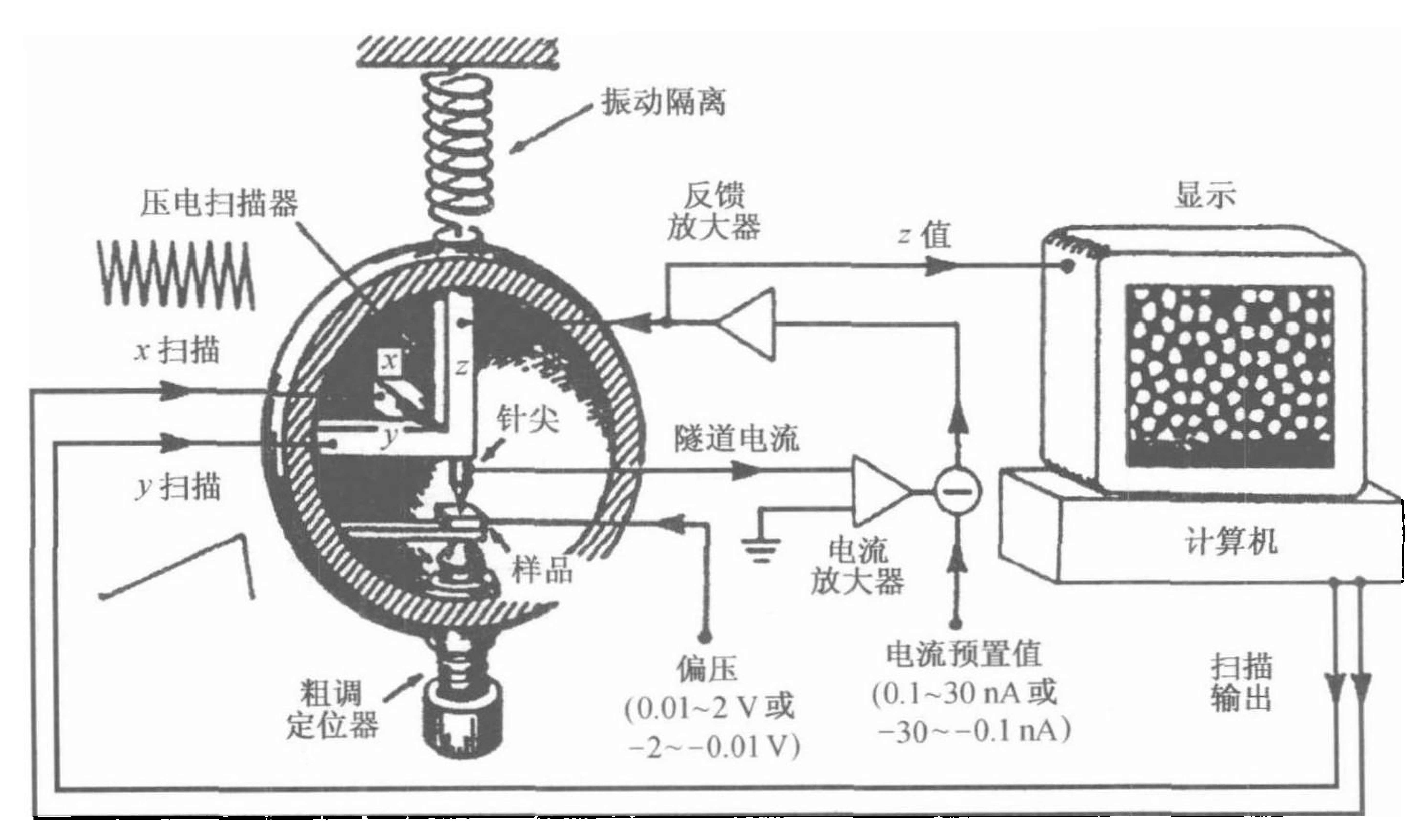


图 3-9 STM 的基本工作原理示意图

当 STM 施加的偏压与样品的逸出功为同一数量级时,隧道电流 J 满足如下关系:

$$J \propto \exp(-A\phi^{1/2}S), \tag{3-14}$$

式中

$$A = \frac{4\pi}{h}(2m)^{1/2}, \tag{3-15}$$

ϕ 是局域势垒高度,S 是势垒宽度,h 是普朗克常量,m 是电子质量. J 与 ϕ 是指数关系,设 ϕ 是几个电子伏,S 约为 1 nm,当 S 改变一个原子台阶的宽度(0.2~0.5 nm)时,J 将改变约三个数量级,因此 STM 的纵向分辨率很高.

STM 有两种工作模式[8]:① 恒定电流模式(简称恒流模式),是指通过反馈回路保持电流恒定,记录下每个采样点压电陶瓷的纵向伸缩情况,这样得到一个恒定电流的等值面;② 恒定高度模式(简称恒高模式),是指在扫描过程中保持高度不变,记录下每个采样点的电流值. 恒高模式的特点是扫描速度较快,可减少噪声和热飘移的影响;其不足之处在于它仅适合对表面较平坦的样品作小范围的扫描观察. 恒流模式则适用于扫描表面起伏较大的样品,以及进行大范围的扫描观察,它的不足之处在于扫描速度受限于针尖在纵向上的运动.

扫描隧道显微技术在 1981—1990 年得到迅速发展,STM 扩展为一家族,出现了 AFM、磁力显微镜(magnetic force microscope,简称 MFM)、静电力显微镜(electrostatic force microscope,简称 EFM)、扫描近场光学显微镜(scanning near-field optical microscope,简称 SNOM)、摩擦力显微镜(friction force microscope,简

称 FFM)等,其中以 STM 和 AFM 应用最为广泛. MFM 是利用磁性针尖和样品表面层磁结构之间的力来确定样品表面的形貌,它的分辨率主要由针尖曲率半径、针尖离样品表面的距离和样品表面平整度决定,在一般的表面光滑情况下,当针尖半径为 10 nm 时,分辨率可达到 50 nm[9]. SNOM 的特点是突破了普通光学显微镜的衍射极限(200 nm),使分辨率提高到 50 nm[10].

3.2.5 原子力显微镜[11,12]

原子力显微镜(AFM)利用针尖原子和表面原子之间的相互作用力来观察样品表面结构. 它对样品的导电性能没有要求,样品可以是绝缘体材料,因此应用范围很广.

如图 3-10 所示,AFM 的针尖固定在一个微悬臂(长约几百微米、劲度系数约为 1～5 N/m)上,微悬臂背面有反射镜,一束激光打到反射镜上并被反射到一分为四(A,B,C,D)的光电探测器的对称位置. 针尖受到垂直于样品方向的力后,微悬臂绕横向的水平轴转动,$A+B$ 和 $C+D$ 上的信号强度不等,因此可以根据$(A+B)-(C+D)$的信号测定针尖的高度. 当针尖高度改变 0.01 nm 时,反射光的位移可以达到 3～10 nm,并在探测器上产生足够的信号. 针尖扫描过程中高度改变的信号反馈给控制系统,控制系统调整针尖高度,保证它受到的力(即微悬臂的转动)不变,从而测定样品的表面形貌.

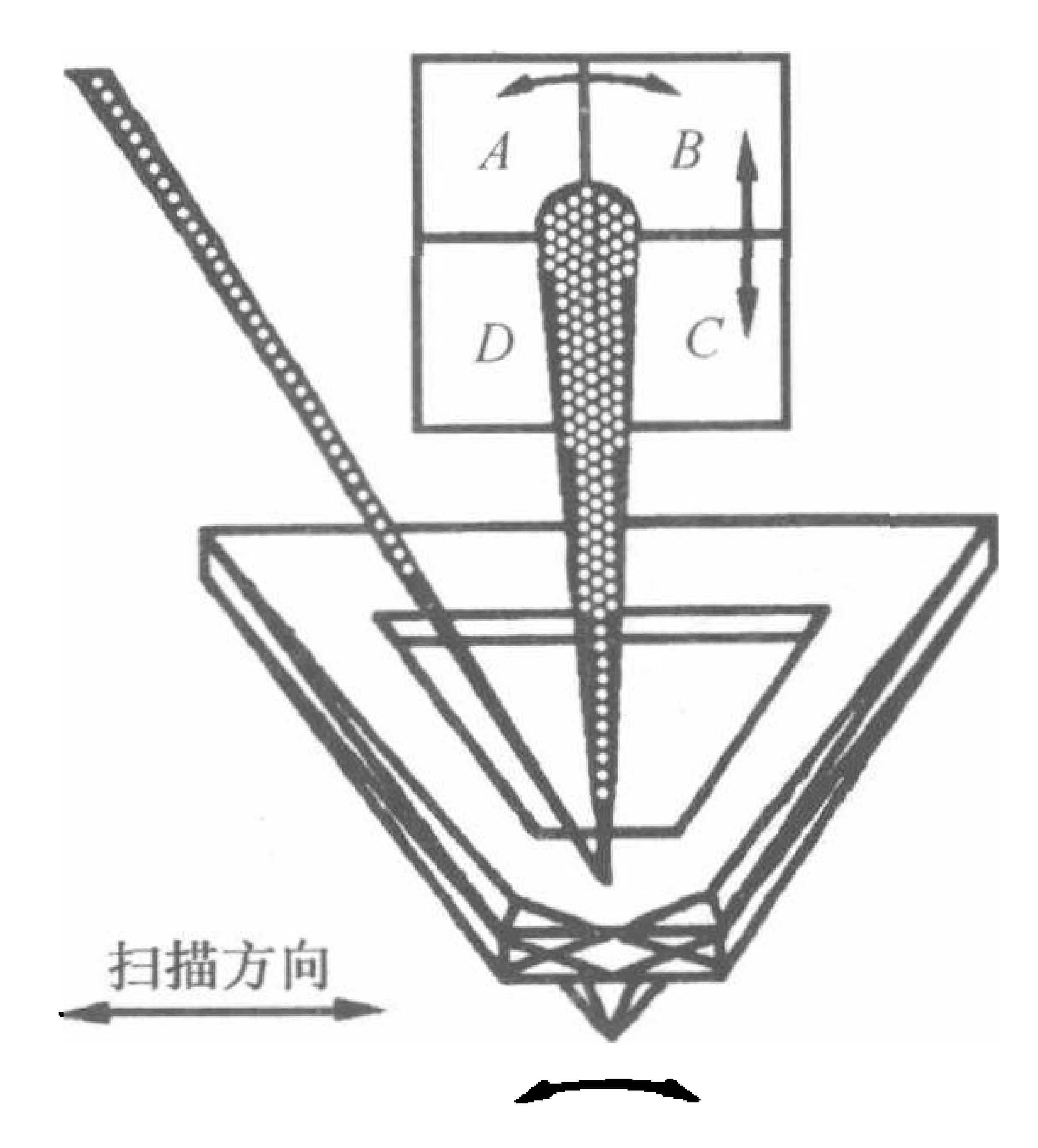


图 3-10 AFM 的基本工作原理示意图

AFM 测定样品的表面形貌有三种模式:接触式、非接触式和轻敲式(tapping mode). 接触式测量时,针尖和样品表面接触,利用针尖原子和样品表面原子之间的排斥力(10^{-12}～10^{-9} N)控制针尖的高度. 这种模式的优点是横向分辨率可以高达 1.0 nm,缺点是容易损伤样品. 非接触式测量时,针尖和样品表面之间有一段很小的距离(5～20 nm),利用针尖原子和样品表面原子之间的微弱吸引力控制针尖

的高度. 这种模式的优点是不会损伤样品，缺点是横向分辨率较低(比接触式有数量级上的降低). 轻敲式测量则集中了前两者的优点，它令针尖在样品表面上方不断振动(振幅一般大于 20 nm)，在针尖振动到下方的一小段时间内针尖和样品表面相接触(即“轻敲”). 这种模式的横向分辨率也可以高达 1.0 nm，且几乎不会损伤样品.

3.2.6　溅射法制备的 $Ag\text{-}Cs_2O$ 光电薄膜的结构

在第二章中已经介绍了光电发射功能薄膜 $Ag\text{-}Cs_2O$ 的溅射制备法，我们用各种表征手段对其原子结构进行了研究，也对薄膜制备工艺过程中的各个阶段的结构进行了研究，以期获得最佳制备条件.

在不同溅射气压下得到的 Ag 纳米粒子大小是不同的，溅射气压越低，Ag 纳米粒子的粒径越小. 利用 TEM 得到了如图 3-11 所示的 Ag 纳米粒子薄膜形貌像.

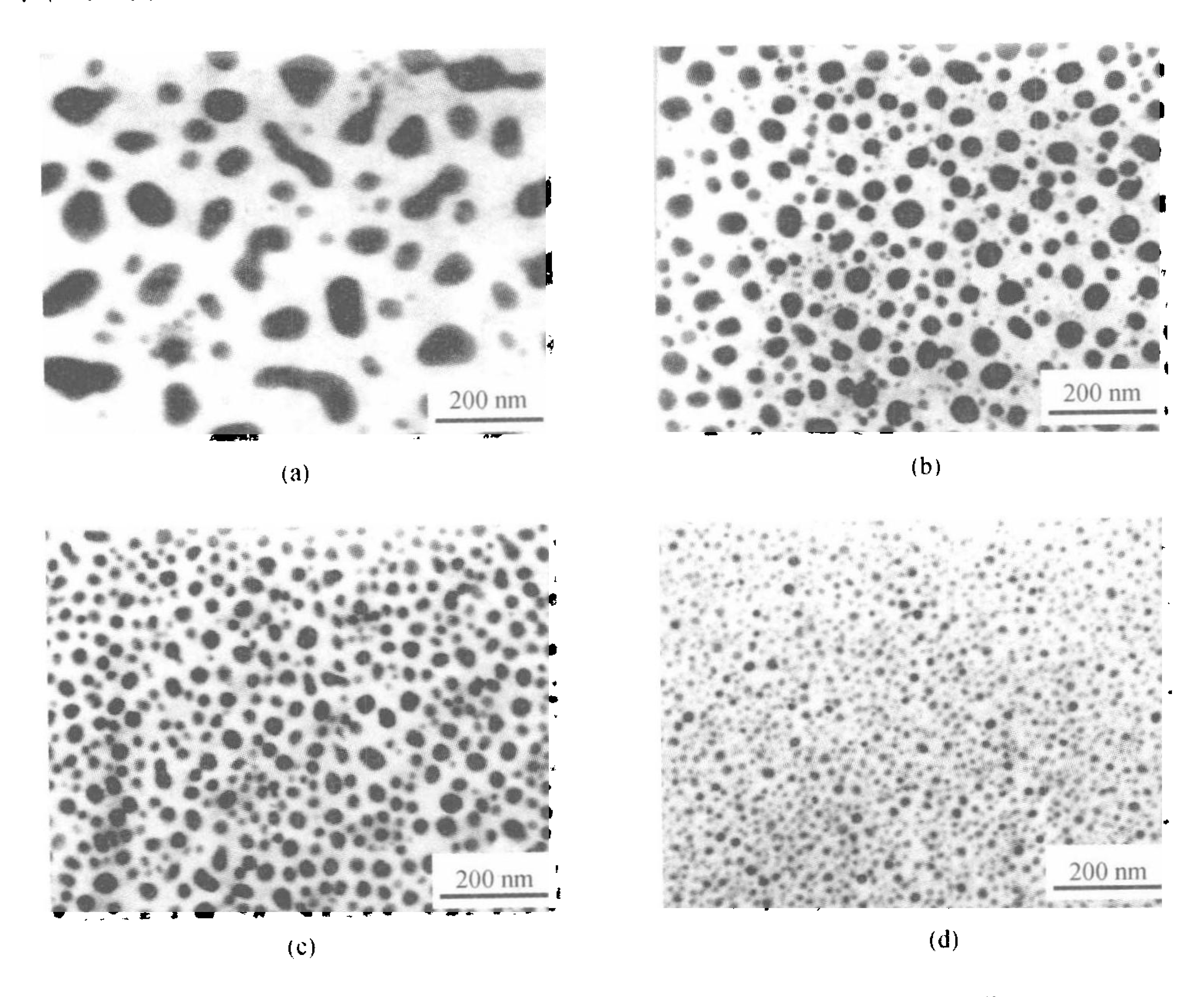


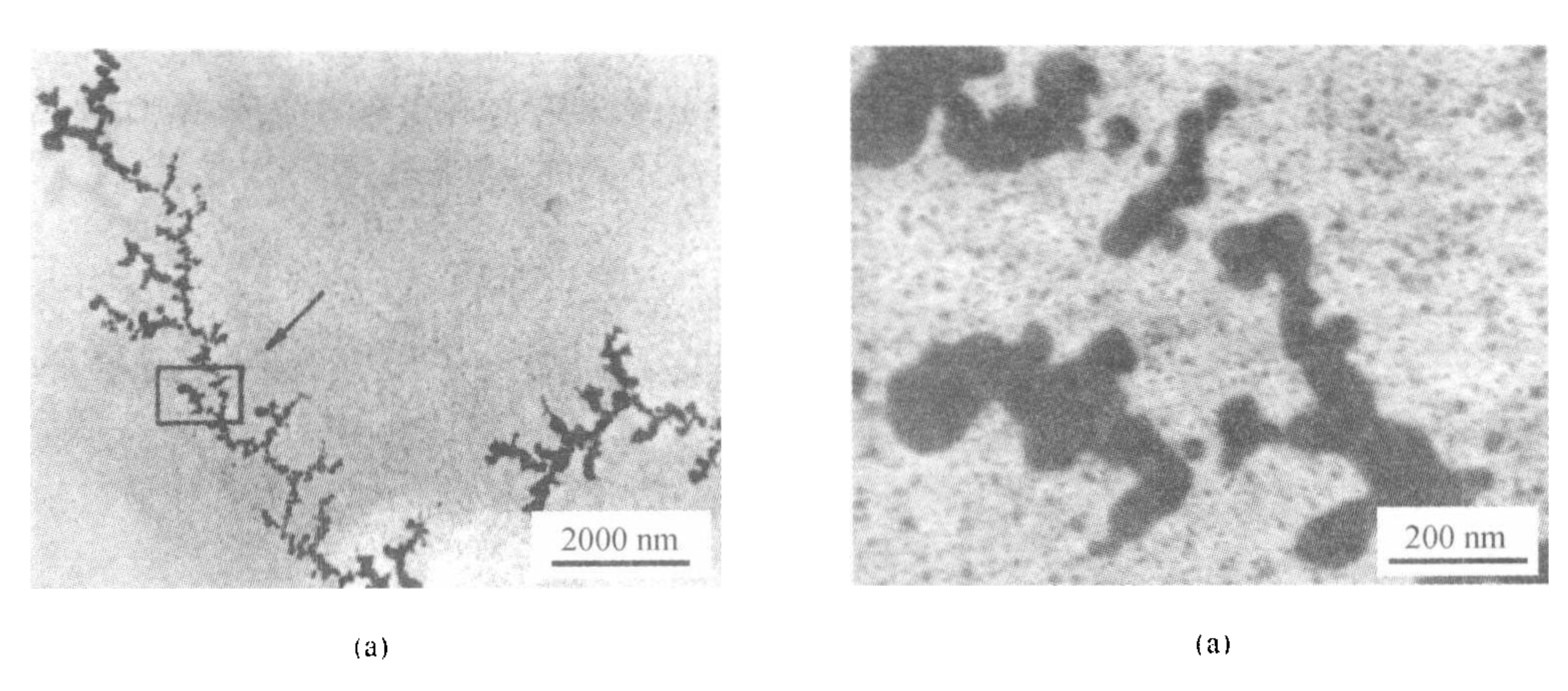
图 3-11　不同溅射气压下获得的 Ag 纳米粒子薄膜 TEM 形貌像

(a) Ar 气压为 4×10 Pa；(b) Ar 气压为 1×10 Pa；

(c) Ar 气压为 2 Pa；(d) Ar 气压为 4×10^{-1} Pa

在 Ar 气压 4×10 Pa 下溅射的 Ag 粒子平均粒径为 50 nm;在 Ar 气压 1×10 Pa 下溅射的 Ag 粒子平均粒径为 25 nm;在 Ar 气压 2 Pa 下溅射的 Ag 粒子平均粒径为 20 nm;在 Ar 气压 4×10^{-1} Pa 下溅射的 Ag 粒子平均粒径为 10 nm.

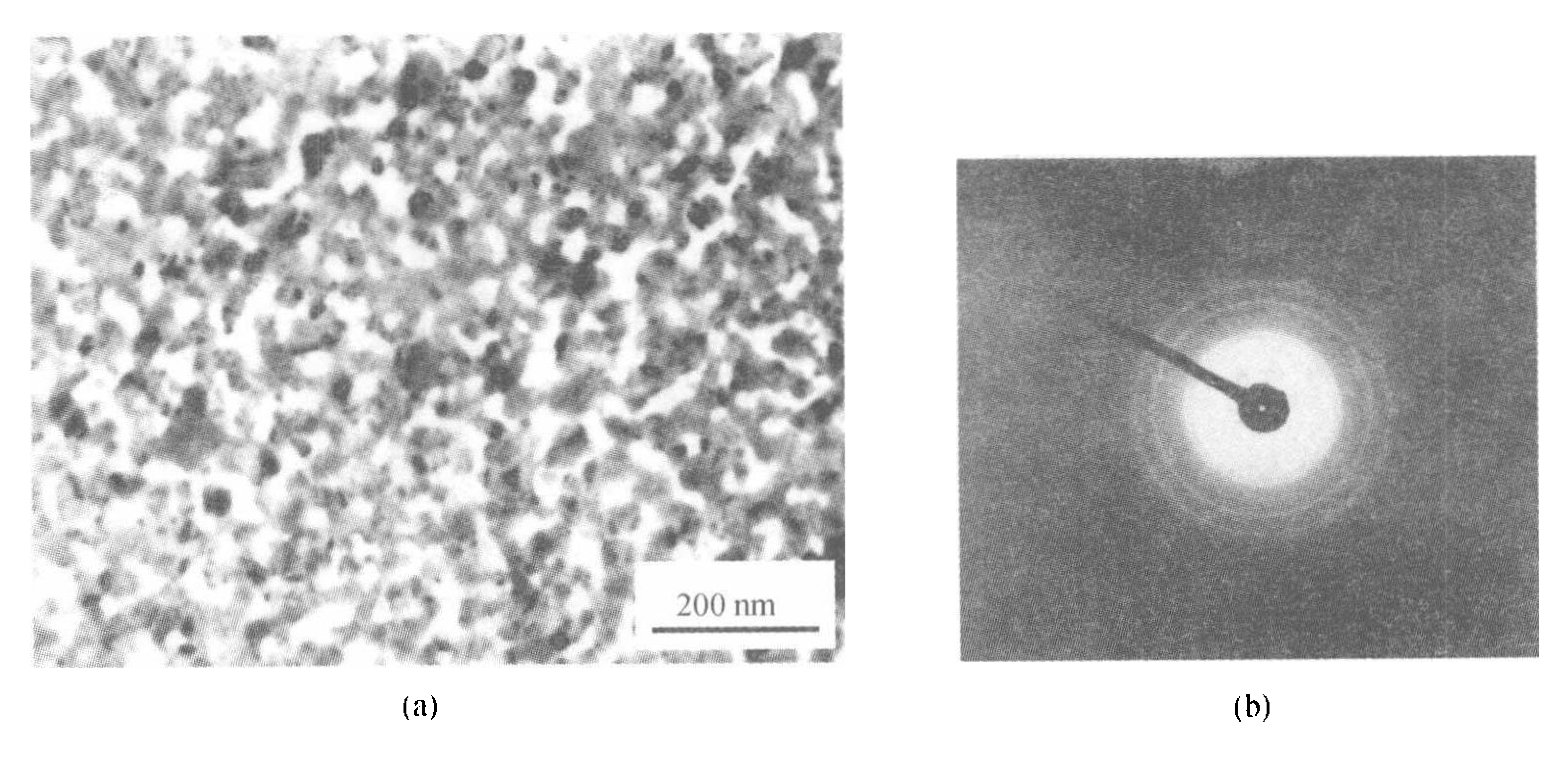
在 Ag 的氧化过程中,其氧化程度(过氧化或欠氧化)对光电发射灵敏度有很大的影响.图 3-12 是过氧化下 Ag 粒子形成了树枝状结构.图(b)是图(a)中箭头所指框的局部放大.



(a) (a)

图 3-12 Ag 薄膜在过氧化下形成的树枝状结构

图 3-13 是 Ag-Cs_2O 光电发射薄膜的结构和相应的衍射图.由图 3-13(b)可知该薄膜是多晶结构,从衍射环的直径大小可分析出薄膜含有 Ag_2O 粒子和 Ag 粒子.



(a) (b)

图 3-13 Ag-Cs_2O 光电发射薄膜结构的形貌像(a)和相应的衍射图(b)

§3.3 薄膜成分的表征

3.3.1 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱(XPS)主要应用于成分分析和化学状态分析，通过测定谱峰的化学位移可以获得材料化学状态信息．它的基本工作原理是：当材料表面原子中的某电子壳层受到 X 射线光子的激发时，电子克服束缚能逸出表面，通过测定该电子带有的特定能量可确定元素成分．受激逸出的光电子具有的能量 E_k 满足下式：

$$E_k = h\nu - E_b, \tag{3-16}$$

式中 $h\nu$ 是 X 射线光子的能量，它是已知的；E_b 是激发电子需要的能量，不同的元素和不同的电子壳层电子束缚能不同．同一元素会有不同能量的光电子，在能谱图上表现为有多个谱峰，其中最强的峰是主峰，通过它们的相对位置易于识别成分．

XPS 的实验系统由 X 射线源、能量分析器、光电子探测部分、真空系统和样品室等组成，如图 3-14 所示．

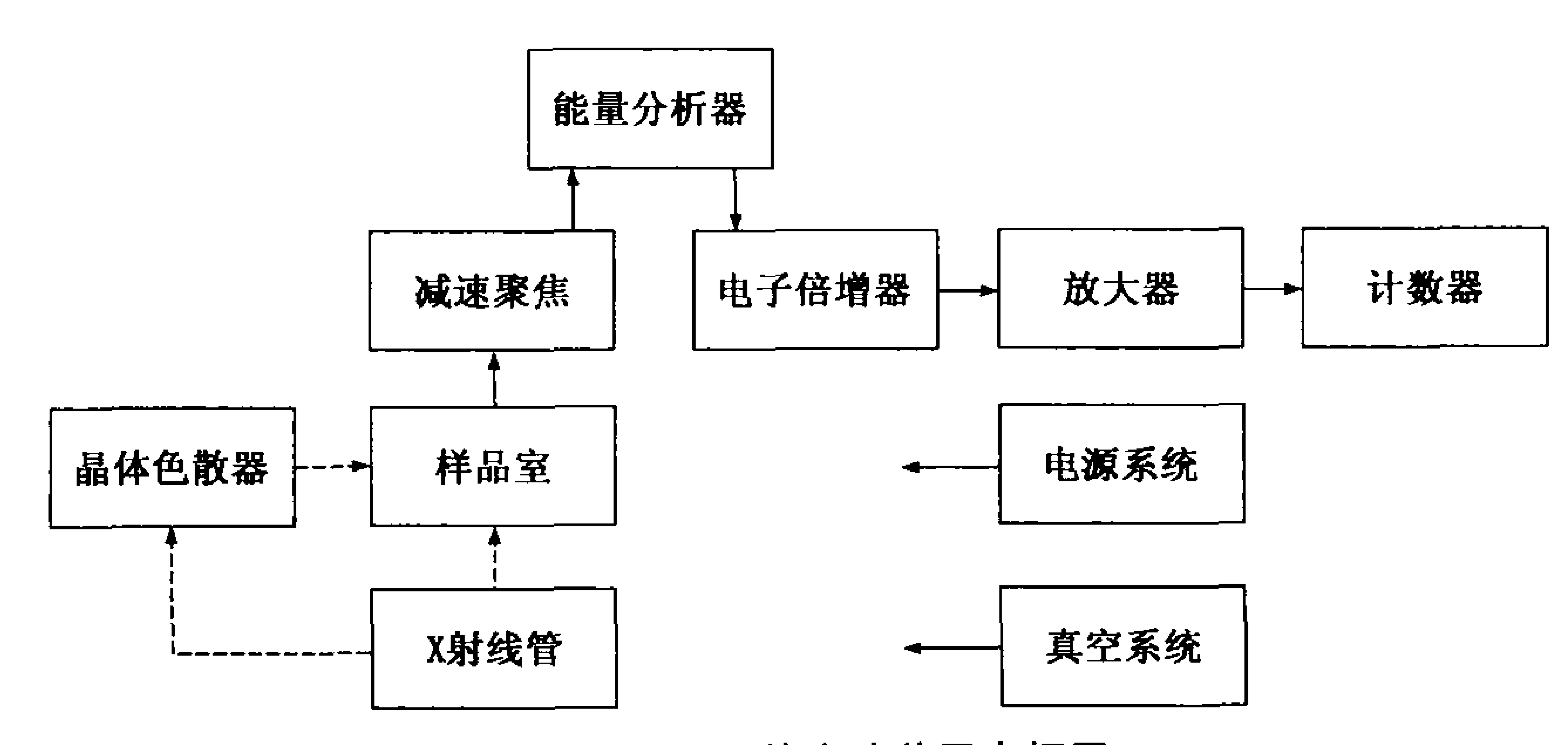


图 3-14 XPS 的实验装置方框图

一般使用 Mg 或 Al 作为靶材接收电子轰击来产生 X 射线，所产生的 X 射线光子能量和线宽分别为：Mg 的 X 光子能量为 1253.6 eV，光子能量差(线宽)为 0.7 eV；Al 的是 1486.6 eV，线宽为 0.8 eV．X 射线光子经晶体色散器后，线宽可小于 0.16 eV，但 X 射线强度会降低，因此视情况可用也可不用晶体色散器．能量分析器一般用半球型或球扇型分析器，兼顾其灵敏度和分辨率．X 射线聚焦比较困难，一般可聚焦到直径约为 0.5 mm 的束斑，它不适用于微区分析；目前好的 X 射线可聚焦到直径为几十微米束斑．

3.3.2　俄歇电子能谱

俄歇电子能谱(AES)是广泛使用的表面分析方法，它的特点是电子束可以聚焦到直径非常细的束斑，好的电子束斑可聚焦到直径约为 30 nm，有很强的微区分析能力；电子束也易于被偏转控制来对样品表面扫描，实现二维分析.

1. 基本原理

对一个多电子的原子，考虑到自旋-轨道耦合，电子的状态可以由主量子数 n、角量子数 l、电子自旋与轨道角动量合成的总角动量量子数 j、自旋角动量量子数 m_j 来表示：

$$j = \begin{cases} l \pm 1/2, & l \neq 0, \\ 1/2, & l = 0, \end{cases}$$

$$m_j = j, j-1, \cdots, -j.$$

当 n=1,2,3 时，各状态可填充的电子数和相应的能级符号列于表 3-3.

表 3-3　原子各状态可填充的电子数和相应的能级符号

n	1	2			3				
l	0	0	1		0	1		2	
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
电子数	2	2	2	4	2	2	4	4	6
符号	K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5

如果用一定能量的电子轰击原子，使内层电子电离，内层就会出现一个空位，这个被电离的原子退激发，可以有以下两种方式：

(1) 一个位于较高能量电子态的电子填充此空位，同时发出特征 X 射线；

(2) 一个电子填充此初态空位，同时激发另一个电子脱离原子发射出去，这是无辐射跃迁过程，它就是俄歇效应，发射出去的电子称为俄歇电子. 例如 K 能级有初态空位，L_1 能级上的电子来填充，同时 L_3 能级上的一个电子被激发出去，这就是 KL_1L_3 俄歇跃迁，如图 3-15 所示. 第一个字母(如 K)表示初态空位所在能级，第二个字母(如 L_1)表示哪个能级的电子来填充空位，第三个字母(如 L_3)表示哪个能级上的电子被发射成为俄歇电子.

2. 微分法

俄歇电子是次级电子发射中的极小部分，它被强大的次级电子发射噪声所掩埋，为了把微弱的俄歇电子信号从强大的背景噪声中提取出来，必须使用微分法.

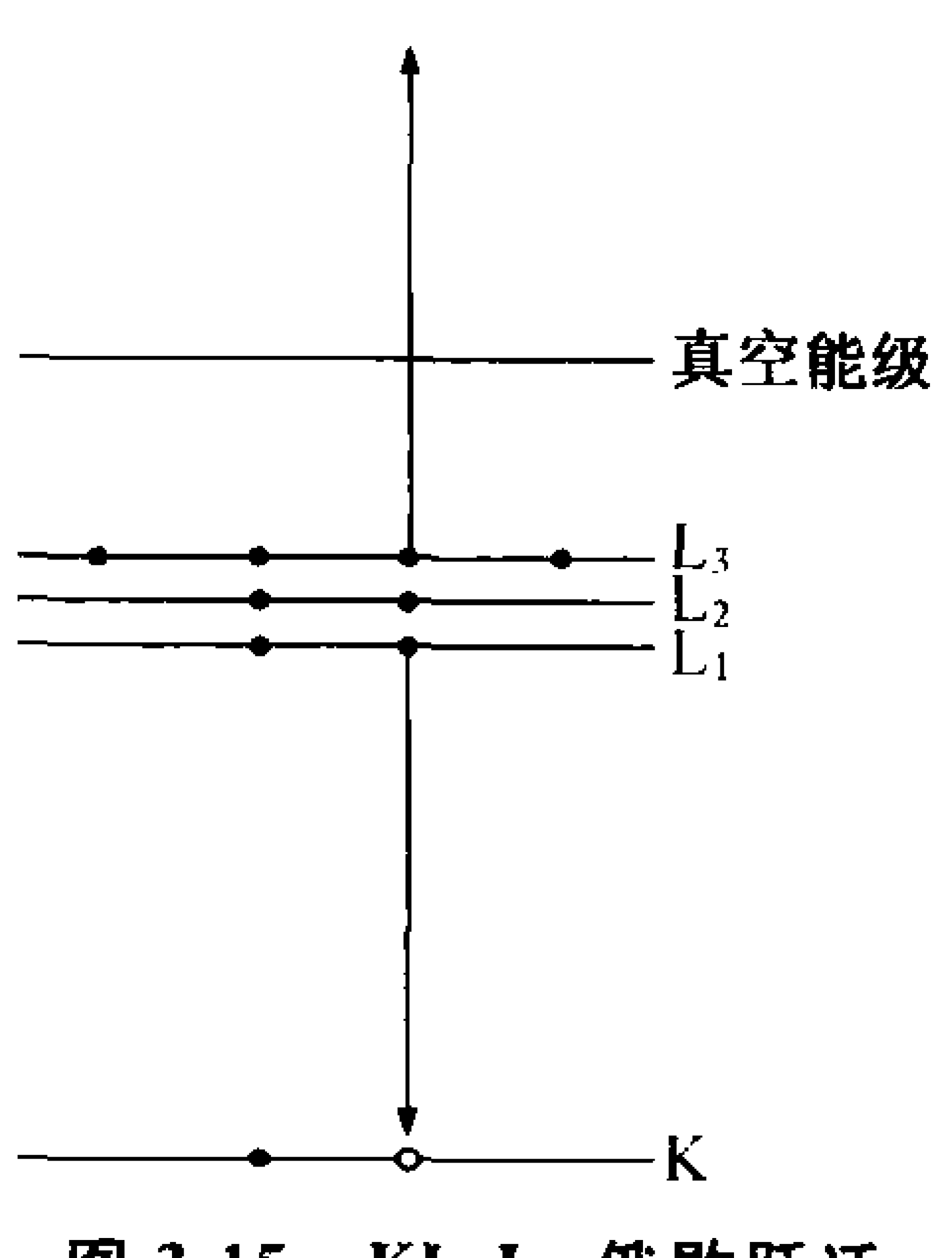


图 3-15　KL_1L_3 俄歇跃迁

在谱图中，微分法把相对平直的背景噪声变为零，俄歇峰变成了正、负两个峰．一般用负峰来识别元素，用正、负峰的高度差代表俄歇电子的信号强度．

微分法是由锁定放大器来执行的．锁定放大器送出一个参考信号来调制能量分析器的扫描电压，这样从能量分析器输出的电子能量 E 带有微小的变量 ΔE，即

$$E = E_0 + \Delta E = E_0 + k\sin\omega t, \tag{3-17}$$

式中 E_0 是未经调制的原电子能量，k 是参考信号的调制幅度，ω 是参考信号的交变角频率．次级电流 I 是 E 的函数[即 $I(E)$]，用泰勒(Taylor)级数展开，得到

$$I(E) = I(E_0) + \left.\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}E}\right|_{E_0}(\Delta E) + \frac{1}{2}\left.\frac{\mathrm{d}^2 I}{\mathrm{d}E^2}\right|_{E_0}(\Delta E)^2 + \frac{1}{6}\left.\frac{\mathrm{d}^3 I}{\mathrm{d}E^3}\right|_{E_0}(\Delta E)^3 + \cdots. \tag{3-18}$$

上式可写成

$$I(E) = I(E_0) + I_1\sin\omega t + I_2\sin(2\omega t) + \cdots, \tag{3-19}$$

式中 I_1 为基波分量：

$$I_1 = k\left.\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}E}\right|_{E_0} + \frac{1}{8}k^3\left.\frac{\mathrm{d}^3 I}{\mathrm{d}E^3}\right|_{E_0} + \cdots. \tag{3-20}$$

如果 k 足够小，则

$$I_1 \approx k\left.\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}E}\right|_{E_0} \propto k\left.\frac{\mathrm{d}[EN(E)]}{\mathrm{d}E}\right|_{E_0}, \tag{3-21}$$

式中 $N(E)$ 是通过能量分析器的电子数目．因为 $N(E)$ 是一个很大的数，所以可近似把 $\mathrm{d}[EN(E)]/\mathrm{d}E$ 看做为 $\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$.

Palmberg[13] 首次在筒镜式能量分析器(cylindrical mirror analyzer，简称 CMA)中引入锁定放大器输出的参考信号，以利用微分法测量 AES，其实验装置示意图如图 3-16 所示．

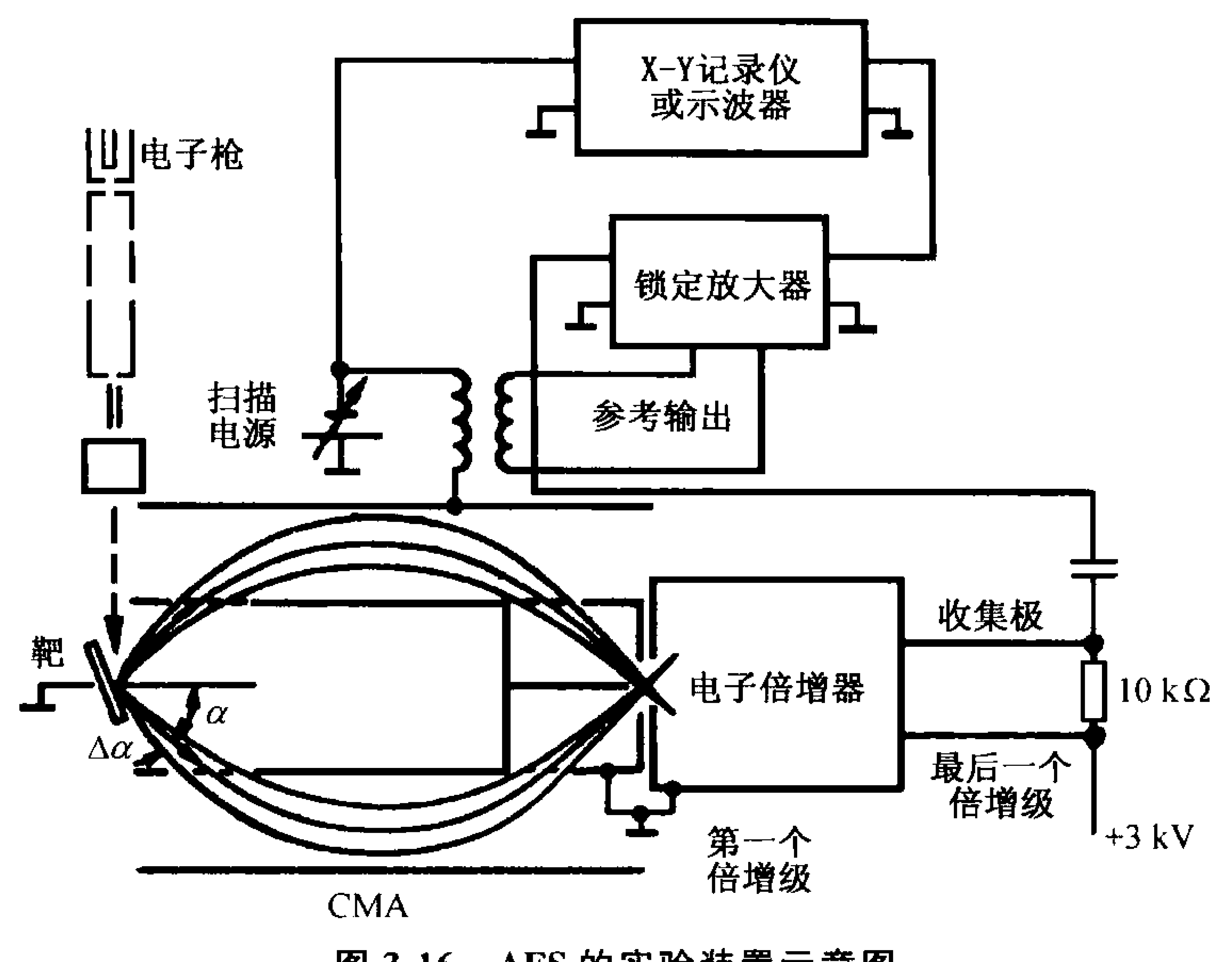


图 3-16 AES 的实验装置示意图

3. 俄歇电子的平均逸出深度

初始俄歇电子从产生处向表面运动，可能会受到弹性或非弹性碰撞，运动方向也可能发生变化. 如果是非弹性碰撞，初始俄歇电子能量将会发生改变，这样就失去了所携带的元素特征信息，也就不再是俄歇电子了，所以俄歇电子有一个平均自由程.

若有 N 个初始俄歇电子，在材料中经 dz 距离损失了 dN 个，那么 dN 与 N 及 dz 成正比，引入一个系数 λ，则

$$dN = -\frac{1}{\lambda}N dz, \tag{3-22}$$

式中的负号表示减少. 对上式进行积分并代入初始条件：当 $z=0$ 时，$N=N_0$，得到

$$N = N_0 \exp(-z/\lambda). \tag{3-23}$$

由该式可知，经历 3λ 路程后，初始俄歇电子只剩下约 5%，可以近似认为初始俄歇电子被全部衰减了. λ 称为俄歇电子的平均自由程，如果 z 代表垂直于材料表面并指向逸出方向，则 λ 就是俄歇电子的平均逸出深度.

实验得到，俄歇电子的 λ 约为 0.5～2 nm. 图 3-17 是各种元素具有 10～1500 eV 能量的俄歇电子的平均逸出深度 λ. 实验曲线表明，λ 近似与元素无关，该曲线也称为普适曲线. 大约在俄歇电子能量 75～100 eV 处，λ 有一最小值.

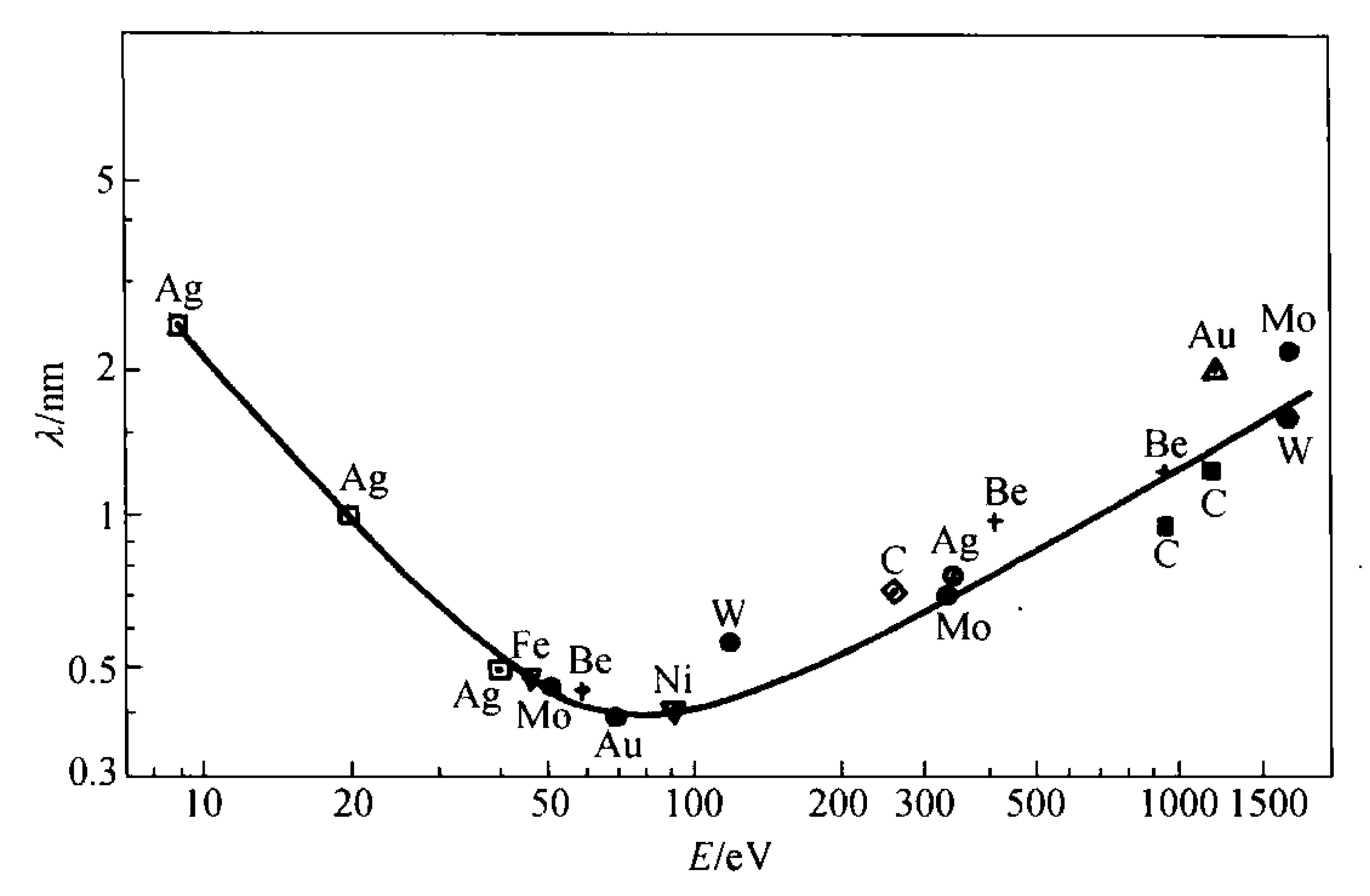


图 3-17　俄歇电子的平均逸出深度 λ 与其能量 E 的关系曲线

4. 定性分析

图 3-18 是当入射电子能量 $E_p=3$ keV 时，SiO_2 中 Si 的标准 AES 谱图. 一张 AES 谱图中有多个谱峰，把它们与标准谱图进行比对，来识别元素成分，这种定性分析的步骤大体如下：

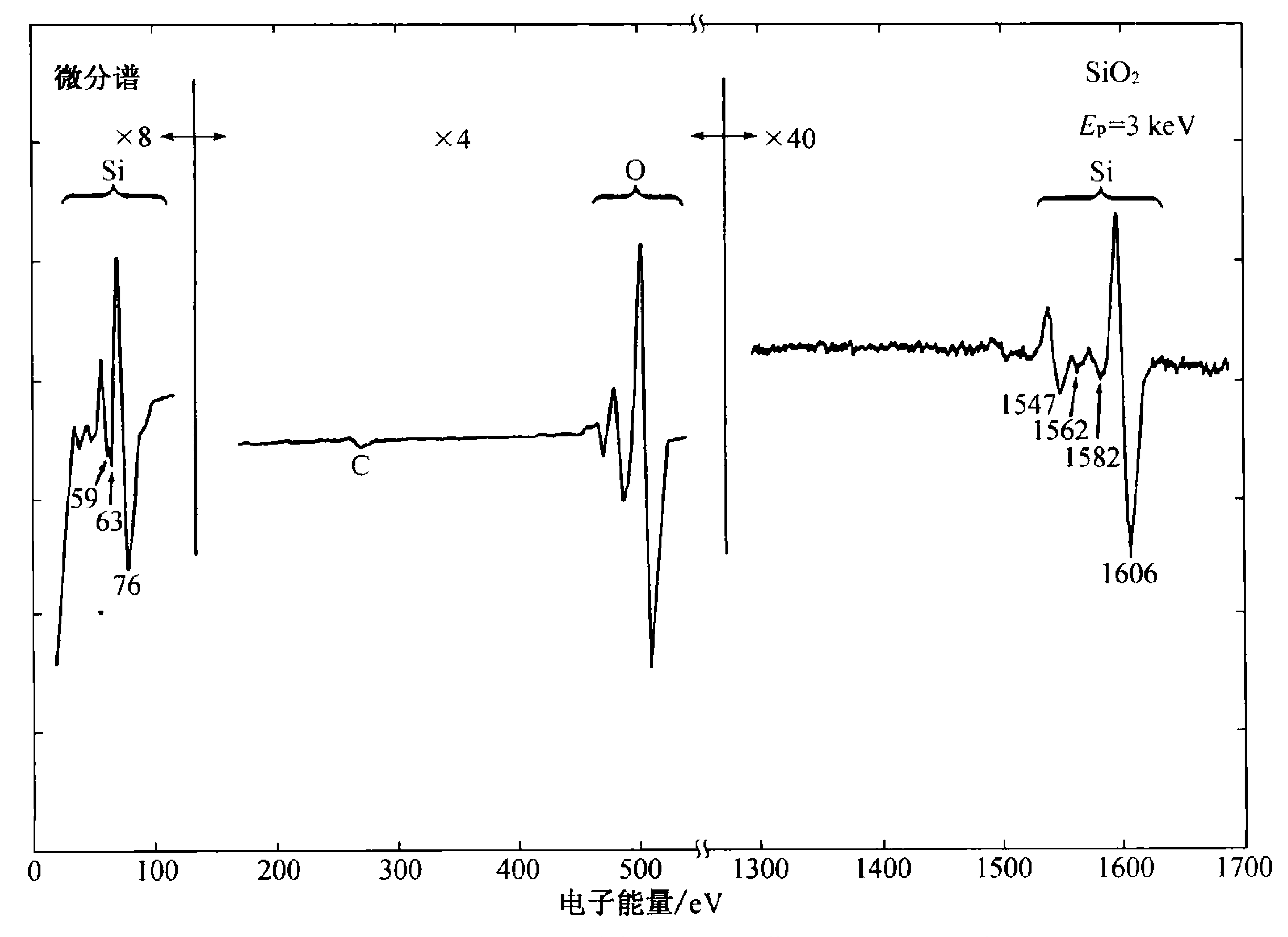


图 3-18　SiO_2 中 Si 的标准 AES 谱图($E_p=3$ keV)

(1) 对照标准谱图,先确定最强峰的元素.若是化合物,可能存在谱峰的化学位移,因此峰的能量数值与标准数值差几个电子伏是常出现的.

(2) 依据强峰判断的元素一般还会存在弱峰,把这些弱峰也找出来.

(3) 多次反复比对后,如果还有峰未被确定,那么可能是一次电子损失了能量后的损失峰.通过改变入射电子能量,看峰是否移动,若移动,它就不是俄歇峰.

3.3.3 俄歇电子出现电势能谱

1. 出现电势能谱

当初级电子激发靶材时,刚好使靶材中的电子电离所对应的初级电子能量,就是靶材中电子克服某束缚能的一个阈能值.它体现了元素的特征,可以用它来分析元素成分,这就是出现电势能谱(APS).

APS 主要有三种:软 X 射线出现电势能谱(soft X-ray appearance potential spectroscopy,简称 SXAPS)、俄歇电子出现电势能谱(Auger electron appearance potential spectroscopy,简称 AEAPS)和消隐出现电势能谱(disappearance potential spectroscopy,简称 DAPS).

SXAPS 也称做特征 X 射线出现电势能谱,它由能量连续变化的初级电子作为激发源,使靶材中产生芯能级空位,在退激过程中产生特征 X 射线,X 射线照射光电阴极产生光电子,当刚检测到产生光电子时,对应的入射电子能量就是特征 X 射线出现电势能谱.

AEAPS 的基本原理与 SXAPS 的相近,只是检测信号的对象不同.由能量连续变化的初级电子作为激发源,使靶材中产生芯能级空位,在退激过程中会产生俄歇电子,当刚检测到靶材产生俄歇电子阶跃时,对应的入射电子能量就是 AEAPS.

在 AEAPS 中,靶材发射的次级电子由收集极接收,但信号检测来自靶材.如果把 AEAPS 的信号电流检测从靶材改换到收集极,那么当靶材在俄歇电子阶跃产生时,收集极的电流信号会有一减少(电子运动方向与电流方向相反),这就是 DAPS.

2. AEAPS 的获得

AEAPS 的实验装置示意图如图 3-19 所示,它由样品管、扫描电源、锁定放大器和记录仪等组成[14].

当 AEAPS 的入射电子能量增大时,次级电子造成的本底噪声电流呈指数上

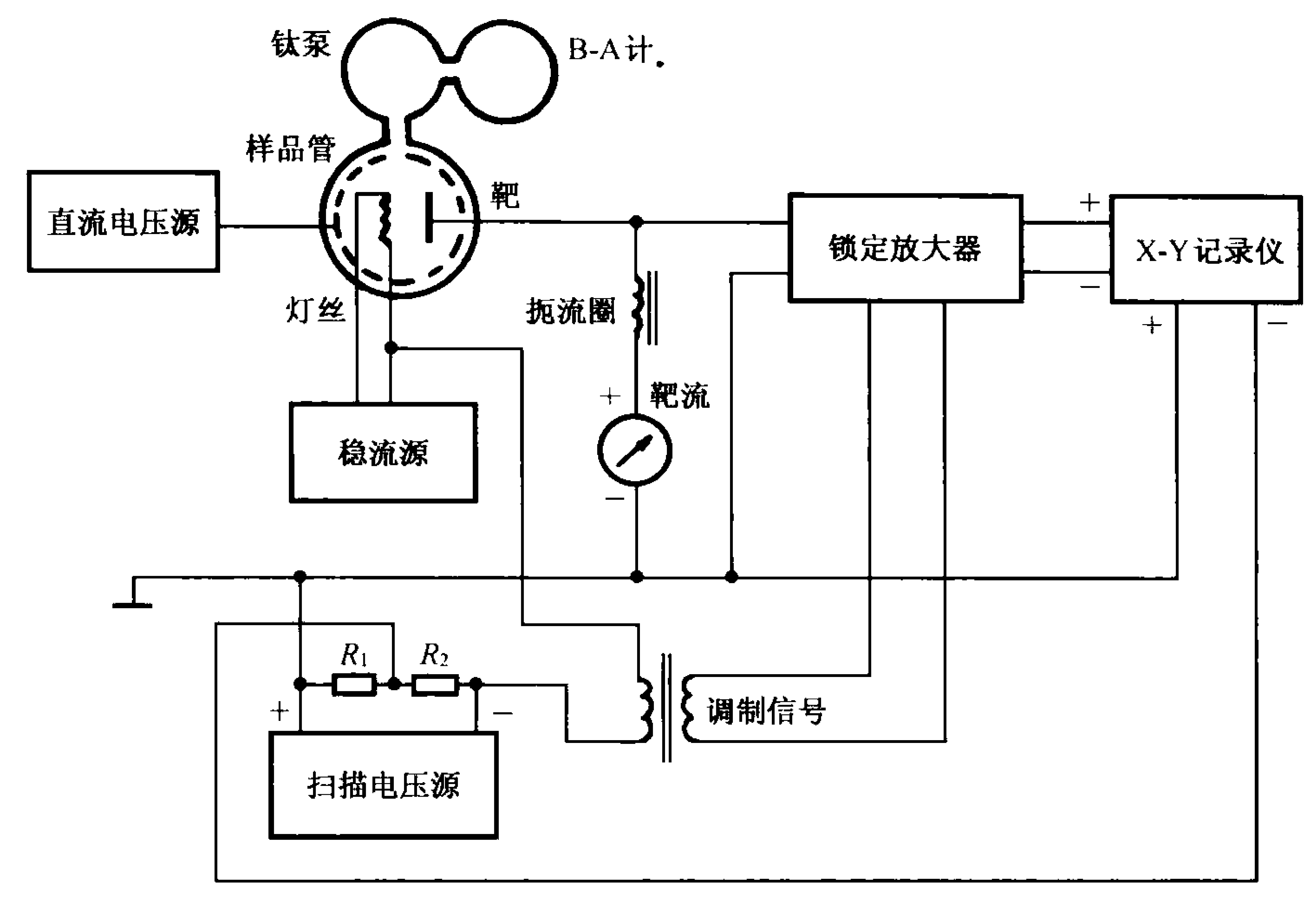


图 3-19 AEAPS 实验装置示意图

升，经一次微分后的本底电流是斜的，必须经二次微分，才可能使本底电流大致为零，这就是 AEAPS 的二次微分法. AEAPS 的信号是一个阶跃，经二次微分后是一个有正、负峰的信号，信号强度为正、负峰值之差的相对高度，出现势的能量一般指负峰对应的能量.

3. AEAPS 的特点

AEAPS 的特点如下：

(1) 测量装置很简单. 它无需电子枪，也无需电子能量分析器，除锁定放大器外，使用的仪表都是通用仪表，如直流电压源、扫描电源、稳流源、低频信号发生器等，因此很容易开展实验工作.

(2) 分辨率相对于 X 射线光电子谱要高. 只要信号调制电压和灯丝电压选择合适，电子出现势谱的分辨率可为 0.3～0.5 eV.

(3) 分析的样品可在真空环境中制备并直接实时实位进行 APS 的测试，这对于那些不适合暴露于大气的样品最有意义.

(4) 对过渡族元素灵敏度很高. 例如分析 Cr，Fe，Ni，Sc，La，Nd 等元素，可以得到丰富的谱线，所以 AEAPS 很适合分析含有过渡元素的样品.

(5) 缺点是对贵金属灵敏度低，不适合分析 Au，Ag，Cu 等元素.

4. AEAPS与次级电子发射[15]

虽然AEAPS的原理不难理解，但得到好的实验结果并不容易，其中一个原因是由于省略了能量分析器，使得具有各种能量的电子都能被收集极所接收，这样噪声相应增大，如果俄歇出现势信号太弱，就可能被噪声所掩盖．因此，在分析某种材料成分时，有时不能全面反映这种材料的组成元素．如果能设法提高检测信号的强度，那么利用AEAPS进行表面分析的应用就会具有更大的实用价值．

(1) 实验．

AEAPS可以采用最简单的三电极式样品管结构[16]，即样品管中装有电子发射源(灯丝f)、靶材(t)和电子收集极(c)．样品管的电极结构如图3-20所示．灯丝采用氧化钇丝，它被屏蔽板(s)包围，灯丝发射的电子可以从屏蔽板中间部位的圆孔穿过打到靶上，屏蔽板可以起到减小噪声的作用，也起到使射入靶材的电子能量范围变窄，有提高分辨率的作用．一般地，屏蔽板与灯丝的正电压连通，而不成为一个单独的电极．当然，也可以单独作为一个电极而构成四电极式结构．

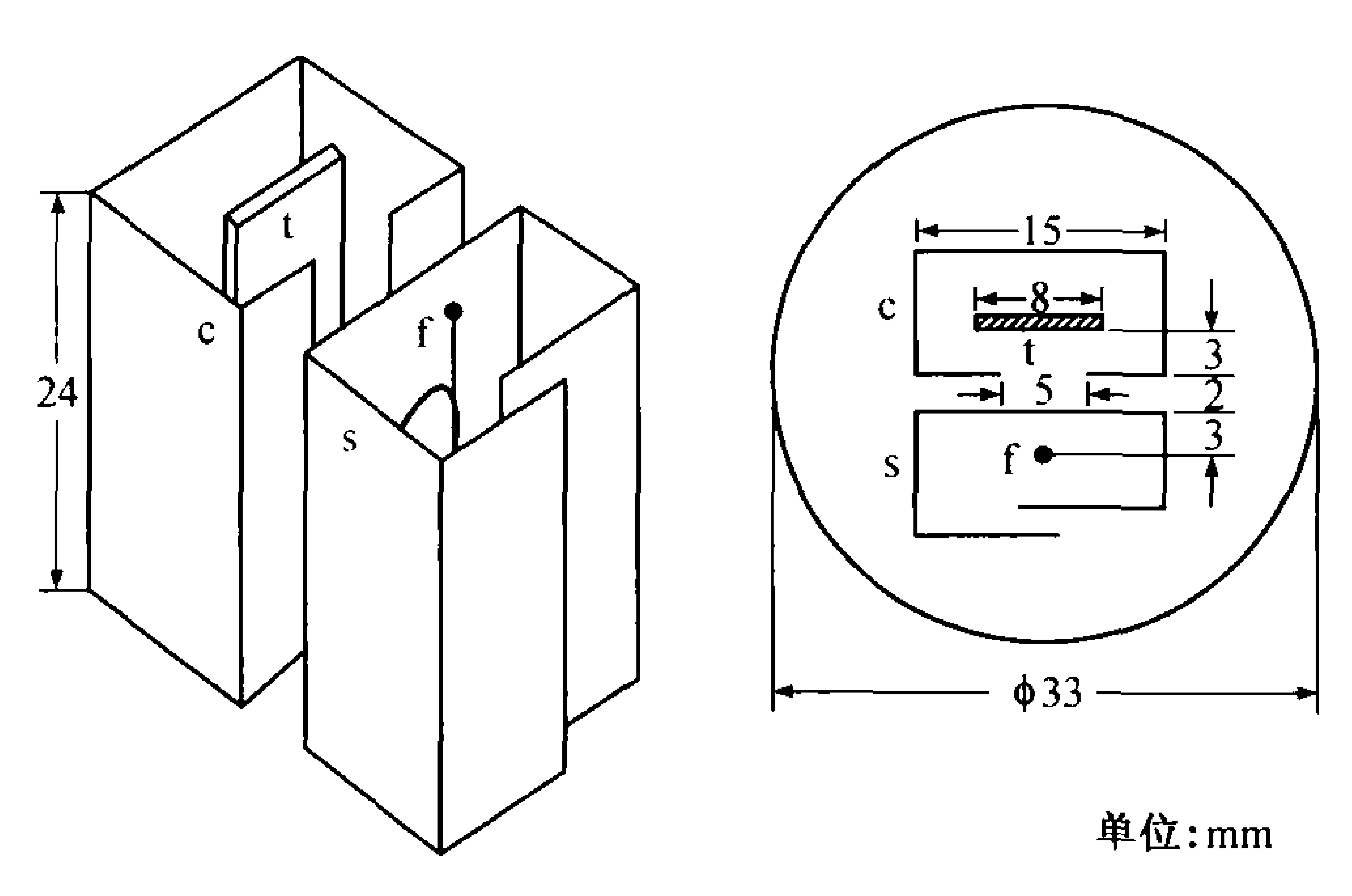


图3-20 AEAPS样品管结构

c为收集极，s为屏蔽板，t为靶，f为灯丝

为了比较不同收集极材料对检测信号强度的影响，我们通常都是把两个样品管连接在一起，这样，真空条件等因素完全相同，便于比较．同时为了获得超高真空，样品管的旁边还接入一个小钛泵和一个B-A电离计管，当样品管从真空排气台上封离之后，使钛泵和电离计管工作，样品管的真空度可达到1.3×10^{-6} Pa.

用某种以Cr为主要含量的不锈钢为靶材，测量不锈钢中的Cr元素，收集极分别用Cu，Ni，Ta，Ti等材料，测试条件完全相同，得到如图3-21(a)～(d)所示的一组曲线．

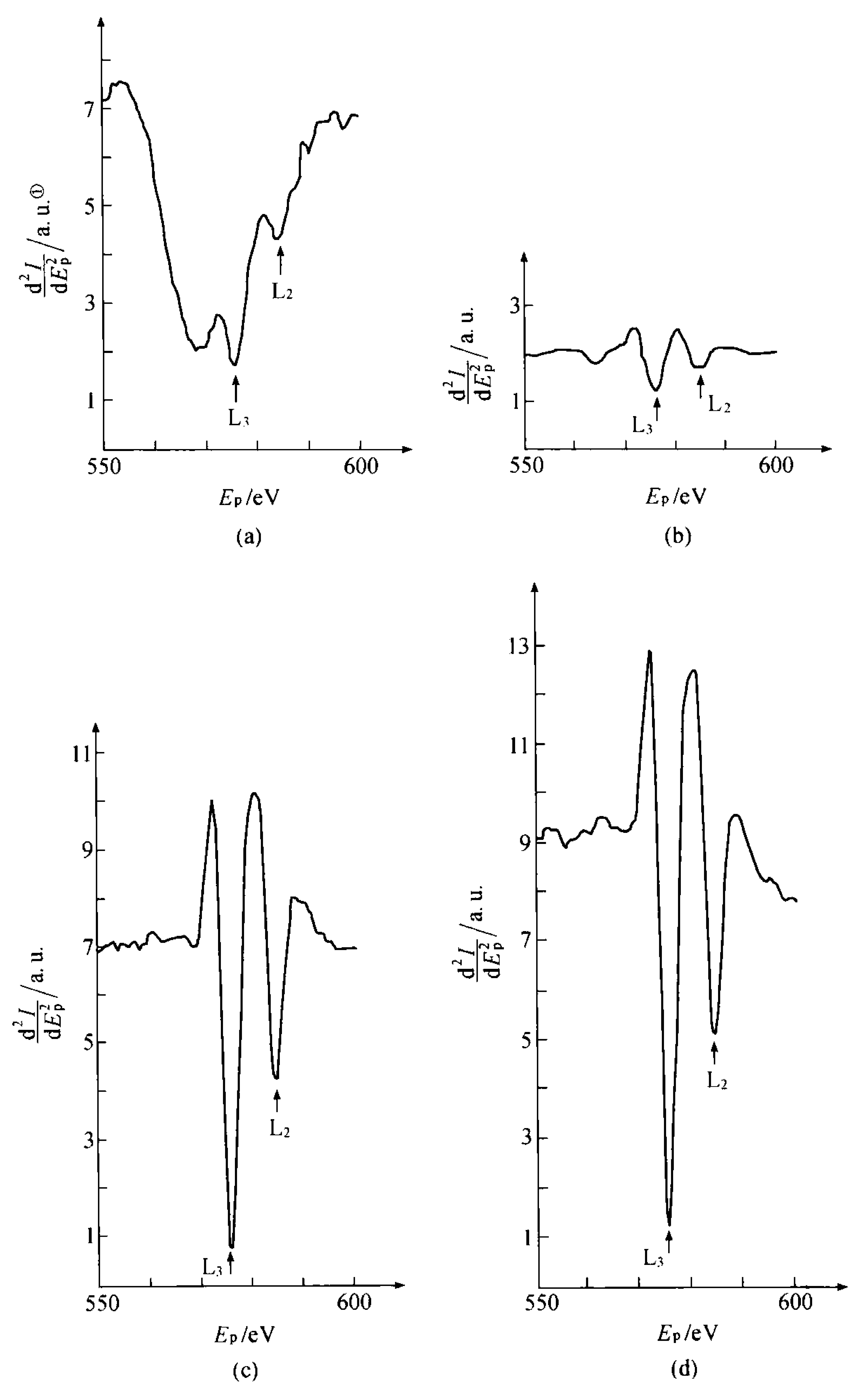


图 3-21 不同收集极测量 Cr 的 AEAPS

(a) Cu 收集极;(b) Ni 收集极;(c) Ta 收集极;(d) Ti 收集极

① "a. u."表示任意单位.

由 Cu 材料收集极得到的实验曲线表现出噪声大、信号强度低；由 Ni 材料收集极得到的实验曲线噪声不太大，但信号强度也还是低；由 Ta 材料收集极的实验曲线信噪比较好；由 Ti 材料收集极的实验曲线表现出的信噪比最好. 这四种不同收集极测到的 Cr 峰位置是相同的，L_3 位于 576 eV 处，L_2 位于 585 eV 处，其中 L_3 峰高(即 L_3 信号强度)H 的比值为

$$H_{Ti} : H_{Ta} : H_{Ni} : H_{Cu} = 10 : 8.0 : 1.1 : 1.0. \tag{3-24}$$

这四种收集极材料在纯净情况下的次级电子发射系数最大值 δ 分别是[17]：$\delta_{Ti}=0.9$，$\delta_{Ta}=1.3$，$\delta_{Ni}=1.27$，$\delta_{Cu}=1.29$. 纯净 Cu，Ni 和 Ta 材料的次级电子发射系数虽然差别不大，但是实验中，样品管中这三种材料的次级电子发射系数与文献给出的数据有差别，这是因为样品管在装配完毕之后要经过玻璃热封接，使得经过清洗处理的收集极在大气中因受热而产生不同程度的氧化，氧化了的材料次级电子发射系数会不同程度地变大. 按照化学性质的规律，这三种材料中 Ta 稳定性好些，虽经过热封接，但 δ 改变不会太大；Cu 和 Ni 经过热封接，δ 改变后会超过 Ta 的数据，所以实验中这四种材料 δ 的关系为

$$\delta_{Ti} < \delta_{Ta} < \delta_{Ni} < \delta_{Cu}. \tag{3-25}$$

比较式(3-24)与(3-25)可以看到，由次级电子发射系数小的材料做成收集极得到的 AEAPS 信号强度大.

利用这一结论，采用次级电子发射系数小于 1 的 Ti 作为收集极来分析某种不锈钢的成分，实验中测到的谱峰很丰富，含有以下元素：C，Ca，Ti，Cr，Mn，Fe，Co，Ni 等，如图 3-22 所示. 如果用其他次级电子发射系数大于 1 的金属制作收集极，则探测不到这么多的谱峰.

(2) 实验结果的分析.

这里，靶电子流 I 定义为入射靶的初级电子流 I_f 与离开靶的次级电子流 I_s 之差(与电流的定义差一负号). 靶的初级电子流 I_f 是单位时间内所有打到靶上的电子数，它包括：

① 单位时间内灯丝热发射电子打到靶上，记为 I_h；

② 从收集极返回而打到靶上的电子，记为 I_r；

③ 因空间电荷作用而返回到靶的电子，记为 I_e；

由此得到

$$I_f = I_h + I_r + I_e. \tag{3-26}$$

靶的次级电子流 I_s 是单位时间内所有从靶上离开的电子数，它包括：

① 灯丝热电子发射打到靶上的而产生次级电子，记为 I_{hs}，包括弹性反射电子和激发的俄歇电子等；

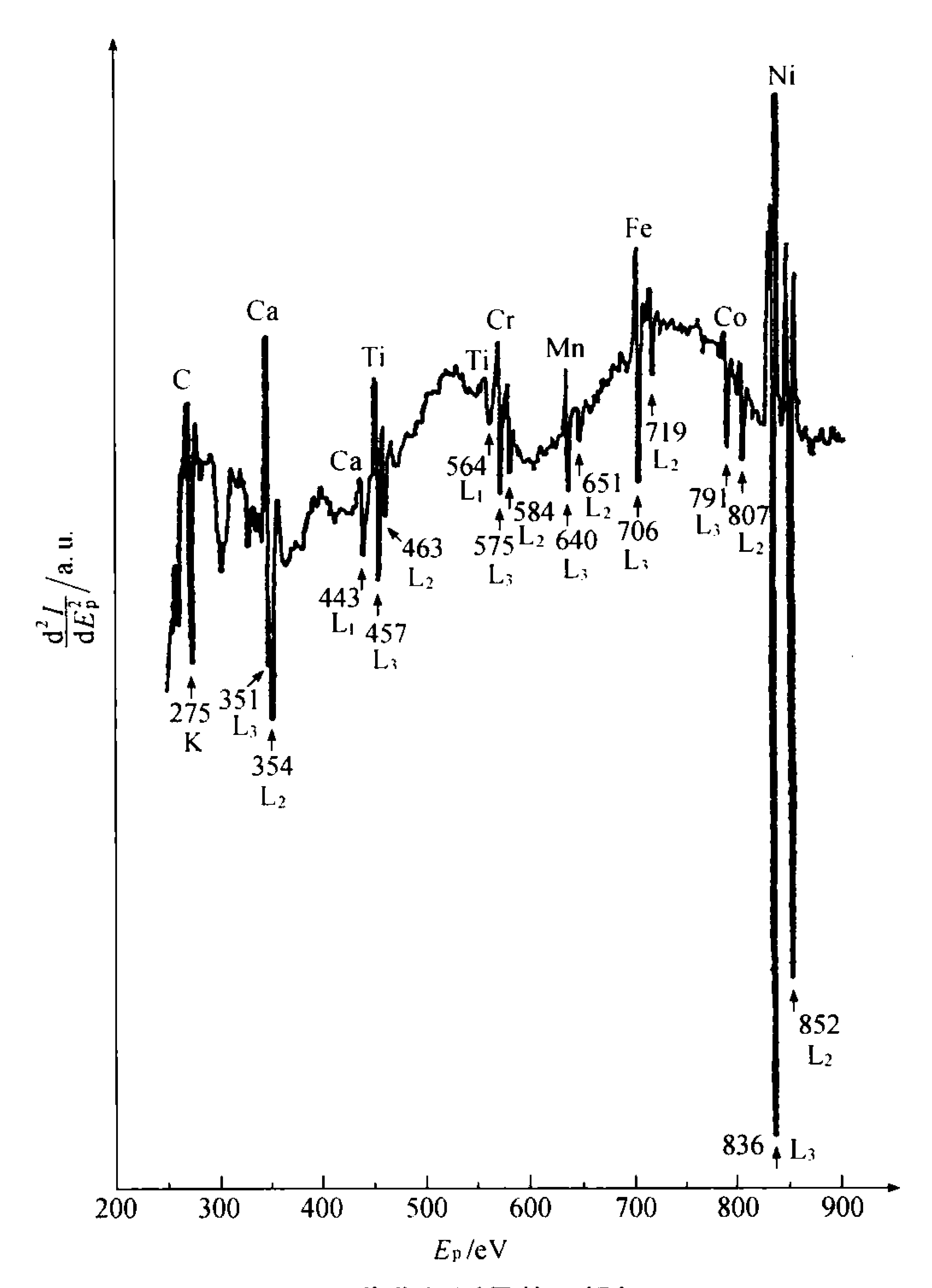


图 3-22 Ti 收集极测量的不锈钢 AEAPS

② 由收集极返回电子产生的次级电子，记为 I_{rs}，

由此得到

$$I_s = I_{hs} + I_{rs}. \tag{3-27}$$

所以，靶电子流为

$$I = I_f - I_s = I_h + I_r + I_e - I_{hs} - I_{rs}. \tag{3-28}$$

在实际情况中，高压电场下空间电荷作用是很小的，即 $I_e \ll I_h$，所以 I_e 可以忽略. 用 δ_t 表示靶的次级电子发射系数，那么

$$I_{hs} = \delta_t I_h. \tag{3-29}$$

从灯丝发射的热电子可以直接打到收集极上，用 I_c 表示，它与靶的次级电子发射 I_{hs} 一起构成入射到收集极的电子流. 该电子流乘以收集极次级电子发射系数

δ_c，即构成从收集极返回的电子流. 这部分电子流中只有高能部分可以克服收集极到靶的拒斥场而到达靶，这个高能部分(能够到达靶的百分数)，我们用系数 β 表示(β 的数量级约为 0.1)，那么

$$I_r = \beta\delta_c(I_{hs} + I_c). \tag{3-30}$$

从收集极返回到靶的电子，由于是在拒斥场下运动，因此到达靶后电子的能量很低，它们再造成靶的次级电子发射很弱，即这时的次级电子发射系数恒小于 δ_t，我们用系数 α 表示，由 δ 与 E_p 的关系可知，α 的数量级约为 0.1. 那么

$$I_{rs} = \alpha\delta_t I_r = \alpha\delta_t[\beta\delta_c(I_{hs} + I_c)]. \tag{3-31}$$

将式(3-30)和(3-31)代入式(3-28)得到

$$I \approx I_h + \beta\delta_c(I_{hs} + I_c) - I_{hs} - \alpha\delta_t[\beta\delta_c(I_{hs} + I_c)]. \tag{3-32}$$

当灯丝的扫描电压使入射电子能量达到靶材的某一阀值时，将出现两种效应：① 反弹电子突然减少，产生“消隐”，即次级电子数减少；② 产生俄歇电子，使次级电子数增加. 一般情况，俄歇电子产额高于消隐电子数[18]，总的效果是次级电子流有一微小增加，记为 ΔI_{hs}，

$$\Delta I \approx \Delta I_h + \beta\delta_c(\Delta I_{hs} + \Delta I_c) - \Delta I_{hs} - \alpha\delta_t[\beta\delta_c(\Delta I_{hs} + \Delta I_c)]. \tag{3-33}$$

在阈值处，I_h 和 I_c 并没有突然改变，所以 $\Delta I_h = 0$，$\Delta I_c = 0$，于是

$$\Delta I \approx \beta\delta_c\Delta I_{hs} - \Delta I_{hs} - \alpha\delta_t\beta\delta_c\Delta I_{hs}. \tag{3-34}$$

由于俄歇电子的产生使次级电子流增加，它与靶电子流定义的方向相反，那么式(3-34)可写为

$$\Delta I \approx -(1 - \beta\delta_c + \alpha\delta_t\beta\delta_c)\Delta I_{hs}. \tag{3-35}$$

由于 α 和 β 的数量级都约为 0.1，所以 $\alpha\delta_t\beta\delta_c \ll 1$，该项与 $\beta\delta_c$ 相比可以忽略，因此

$$\Delta I \approx -(1 - \beta\delta_c)\Delta I_{hs}. \tag{3-36}$$

因为收集极的次级电子流发射的变化是由于靶电子流变化造成的，故式(3-36)中的 $\beta\delta_c$ 满足

$$0 < \beta\delta_c < 1, \tag{3-37}$$

即在式(3-36)中，$\beta\delta_c$ 越小，ΔI 的绝对值越大.

对式(3-36)的物理解释是：在靶材的出现势阈值处，产生一个俄歇电子流的阶跃 ΔI_{hs}，那么入射到收集极的电子也就有了一个增量；相应地，收集极的次级电子发射也产生一个增量，于是返回到靶的电子也产生一个增量，这个返回的电子增量将抵消一部分俄歇电子的阶跃. 当收集极材料不同时，若收集极的次级电子发射大，抵消就多，于是靶流的阶跃 ΔI 就小，信号弱；若收集极的次级电子发射小，抵消就少，相应地，靶流的阶跃 ΔI 就大，信号强.

如果收集极电压为 1200 V，靶的俄歇电子的能量假设为 600 eV，那么俄歇电子到达收集极时的能量为 1800 eV. 根据参考文献[17]，在约 2000 eV 能量的电子轰

击下，所产生的次级电子中能量高于 50 eV 的电子约占所有电子总和的 28%，按照次级电子发射能量分布曲线，可以认为能量高于 1200 eV 的电子约占 5%～20%. β 因材料而异，特别是弹性反射部分的高能电子，其系数 β 随材料所含元素的原子序数增大而增大，因为这部分反弹电子是由于初级电子和材料的原子核作用而逸出的，基本上不损失能量. 综合上述两个因素，作为一种估计，可以取 $\beta_{Ti}\approx0.05$，$\beta_{Ta}\approx0.2$.

可见，收集极材料的次级电子发射直接影响电子出现势阈值处电子流的变化，即用具有较小次级电子发射系数的材料做收集极可以提高 AEAPS 的信号强度.

5. 二极式结构测量 AEAPS[19,20]

(1) 实验原理.

通常，测量 AEAPS 需要多个电极，至少需要三个电极，即电子发射源、靶材(样品)以及电子收集极. 如果缺少了收集极，靶材发射的次级电子会打到样品管的玻璃壁上，玻璃又再次发射次级电子，产生的噪声将掩盖 AEAPS 的阶跃. 为了解决这个问题，可以在两电极的周围加入屏蔽套，样品接地，屏蔽套也接地，所以是同一个电极. 屏蔽套并不是电子收集极，但它会产生“吸收效应”.

当样品受到电子流 I_{in} 轰击时，将产生次级电子流 I_1，假设它们全部到达屏蔽套，那么屏蔽套受到 I_1 的轰击后也会产生次级电子流 I_{21}，I_{21} 又要返回到样品. 另外，样品和屏蔽套是经电流表(用于测量靶流)连通的，所以也有一部分电子流 I_{22} 经电流表流回样品，如图 3-23 所示.

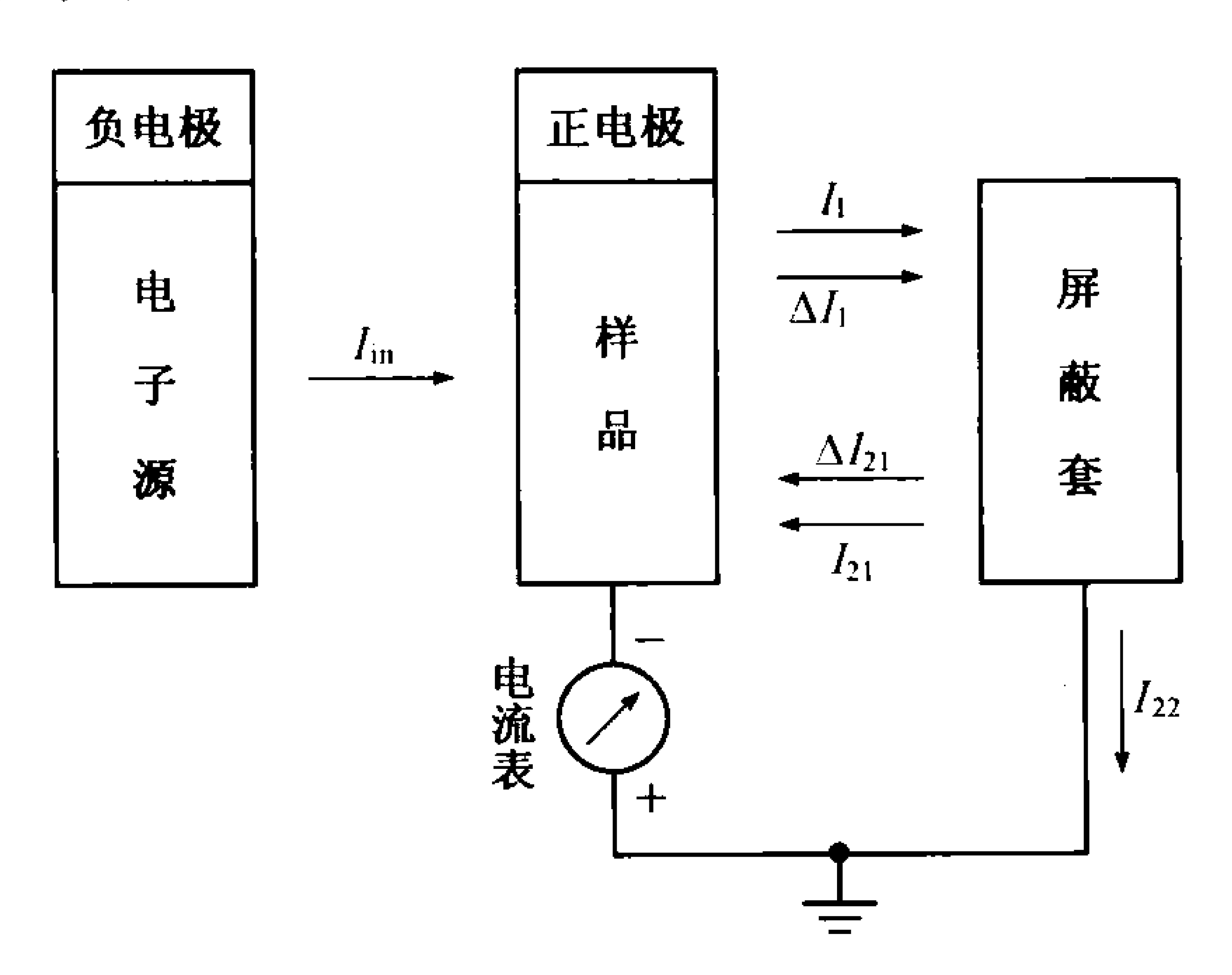


图 3-23 二极式结构测量 AEAPS 的实验原理

在正常情况下，电子处于平衡状态，即

$$I_1 = I_{21} + I_{22}. \tag{3-38}$$

当电子源与样品之间的扫描电压变化到出现电势产生时，I_1 出现了微小的阶跃 ΔI_1. 此时，原来平衡时电子流动的两条渠道中会产生不同的效应：一条渠道是经连通的电流表(I_{22}). 由于 I_{22}的作用，电流表两端有一小的电势差，该电势差对微小增加的电子出现势 ΔI_1 有拒斥场作用. 另外，样品与屏蔽套材料不同，会产生接触电位差，我们可以适当地选择屏蔽套基底材料，使产生的接触电势差对微小增加的 ΔI_1 也有拒斥场作用. 这样，尽管从宏观上看样品和屏蔽套都接地，但微观上，对瞬间微小的电子出现势 ΔI_1 是存在电势差的，ΔI_1 不易从这条渠道流过，即

$$\Delta I_{22} \approx 0. \tag{3-39}$$

另一条电子流动渠道是屏蔽套受到 ΔI_1 的轰击而产生次级电子 ΔI_{21}，ΔI_{21}返回样品会抵消 ΔI_1 的变化. 如果屏蔽套材料的次级电子发射系数小于 1，那么

$$\Delta I_{21} < \Delta I_1. \tag{3-40}$$

这样，返回样品的瞬间电子不能抵消掉 ΔI_1 的变化，于是就可以测量到俄歇电子出现势的信号.

(2) 实验结果.

几种二极式样品管的结构示意图如图 3-24 所示. 屏蔽套材料可以是 Ti，也可以在其他材料表面涂覆石墨，关键是要使次级电子发射系数小于 1. 图 3-24(a)的结构是由单个普通屏蔽套 s 组成的二极式结构，灯丝 f 是热电子发射源；图 3-24(b)的结构是用两个屏蔽套把灯丝与靶 t 隔离开；图 3-24(c)的结构用于热场致发射，在圆弧状的钨丝中部点焊了一段钼镧丝，用电解方法把钼镧丝腐蚀成针尖.

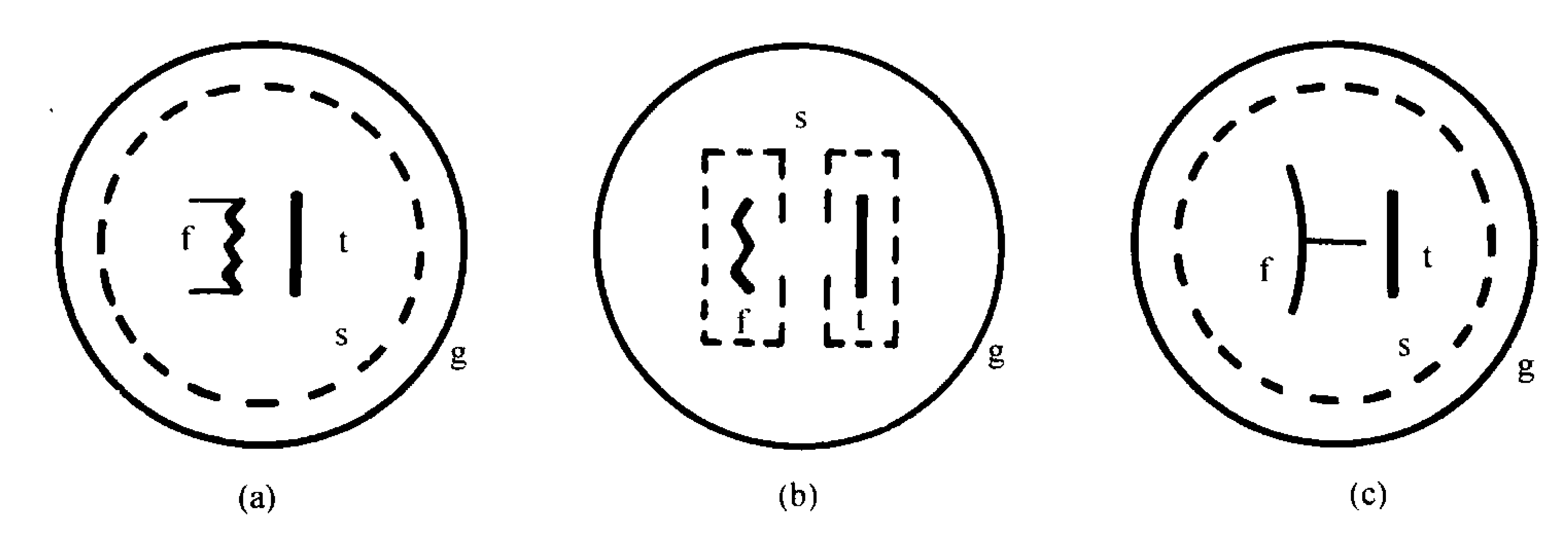


图 3-24　二极式样品管结构示意图

t 为靶，f 为灯丝，g 为玻璃壁，s 为屏蔽套

(a) 普通屏蔽套二极式结构；(b) 隔离式屏蔽套二极式结构；(c) 针尖热场致发射二极式结构

测试条件是：锁定放大器灵敏度为 10 μV，时间常数为 1 s，扫描电压速率为 0.2 V/s，靶流为 40 μA. 靶材是以 Cr 为主要成分的不锈钢. 样品管中的屏蔽套若不接地，则测不到任何信号，只有噪声. 当屏蔽套接地后，可以获得如图 3-25 所示的

AEAPS,这是热场致发射二极式结构的 AEAPS,在 577 eV 和 586 eV 处出现的峰值(与图 3-21 相比,有 1 eV 的物理位移),分别对应于 Cr 的 L_3 能级和 L_2 能级的出现电势.

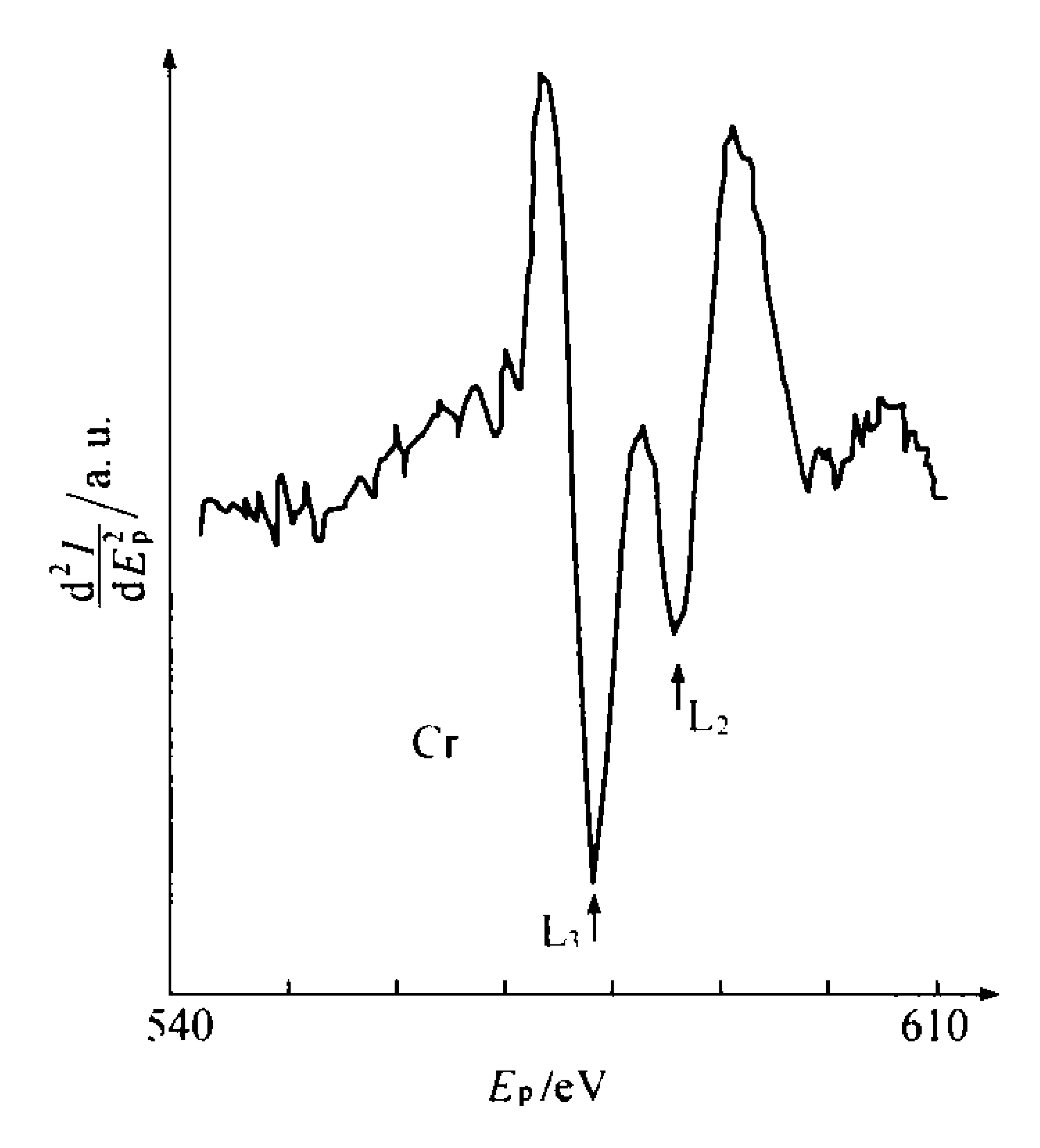


图 3-25 二极式结构测量 Cr 的 AEAPS

采用隔离式屏蔽套结构时,AEAPS 的信号强度比普通屏蔽套式结构的要大,信噪比提高.从二极式结构测量 AEAPS 的实验结果可以得到结论:仅仅存在一个电子源和一个样品靶的两电极结构,可以用来进行成分的表面分析.

§3.4 电子结构和原子态的表征

3.4.1 紫外光电子能谱

1. 紫外光电子能谱的特点

XPS 的光源能量范围是 100～10 000 eV,而紫外光电子能谱(UPS)的光源能量范围只有 10～40 eV.因紫外光源的光子能量小,故在样品中所激发的光电子主要涉及原子中的价电子,且激发的光电子逸出的深度也小,因此 UPS 对浅层表面状态更灵敏.紫外光源自身的谱线宽度很窄,只有 0.01 eV 左右,因此 UPS 可以获得样品中电子结构信息,从而获得能带精细结构.

UPS 的紫外光源一般由惰性气体放电产生,He 放电共振线是:He(Ⅰ)为 21.22 eV,He(Ⅱ)为 40.81 eV;Ne 放电共振线是:Ne(Ⅰ)为 16.85 eV,Ne(Ⅱ)为 26.91 eV.

当原子中的一个电子被激发电离时，形成的离子处于非平衡状态，这个离子可能振动或转动，其运动能量仅为 0.1 eV 左右，它对激发出来的光电子能量的影响，若在 XPS 中就不可能分辨，而在 UPS 中则可以分辨这种振动或转动能量，即在结合能峰上会叠加一串振动或转动峰，这就构成振动或转动能谱.

UPS 可以测量原子中电子自旋与轨道耦合分裂的能量，角动量 P_j 所对应的量子数 $j=l\pm 1/2$，电子自旋同轨道运动相互作用引起旋进动，这个附加运动的能量产生能级精细结构，谱图中会出现双峰，能量差 ΔE 为

$$\Delta E = \frac{3}{2}hc\rho, \tag{3-41}$$

式中 h 是普朗克常量，c 是光速，ρ 是精细结构常数.

2. 能带结构的表征

通常，经过多次碰撞的光电子进入真空后，空间上接近余弦分布. 光电子进入真空前若没有经历碰撞，发射到空间的光电子不遵从余弦分布，而是带有电子轨道角动量特征. 在光电子能谱分析中一般采用大角度收集（角积分光电子谱），这样的测量虽然信号强，但收集不到光电子的角度信息. 用 2°窄角去收集光电子与全角收集光电子的谱图有明显不同，这就是 UPS 的角分解光电子谱（ARPS）. 例如用 UPS 测量 W(100)面的光电子能量分布，如图 3-26 所示，其中用 2°收集的谱峰很多.

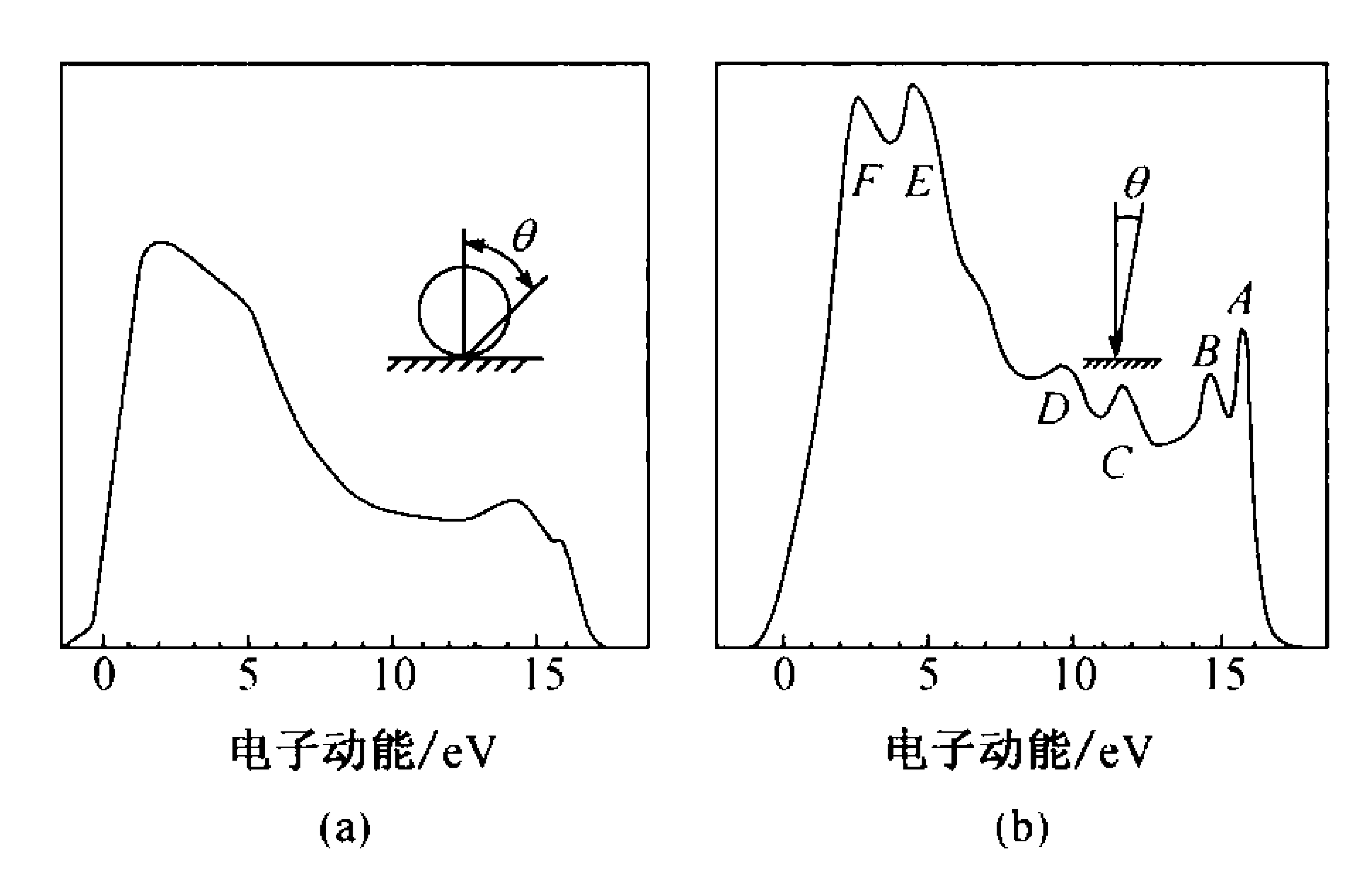


图 3-26 不同角度收集的 W(100)面光电子谱

(a) 全角收集光电子；(b) 2°收集光电子

在光电子运动的 $\boldsymbol{k}$ 空间，波矢 $\boldsymbol{k}$ 与能量之间满足以下关系：

$$k_f^{\parallel} = (\sin\theta)h^{-1}\sqrt{2mE_f}, \tag{3-42}$$

$$k_f^{\perp} = h^{-1}\sqrt{2mE_f - h^2(k_f^{\parallel})^2}, \tag{3-43}$$

式中 $k_f^{\parallel}$ 和 $k_f^{\perp}$ 分别表示光电子波矢 $\boldsymbol{k}$ 平行于和垂直于样品表面的分量,E_f 是表面处光电子的能量,通常它就是光电子的能量 E,θ 是光电子的角度,h 是普朗克常量,m 是电子质量. 波矢 $\boldsymbol{k}$ 可表示为

$$\boldsymbol{k} = (k^{\parallel}, k^{\perp}). \tag{3-44}$$

用 UPS 测得光电子谱中的能量及其角度,就可以由上式得到能量 E 与波矢 $\boldsymbol{k}$ 的关系 $E(\boldsymbol{k})$,即能带结构.

3.4.2 拉曼散射谱

当光入射材料时,可以有光的吸收、反射、散射等现象发生. 光子如果与样品材料发生非弹性散射,它们之间就有能量交换. 若光子把一部分能量转移给了样品,则该散射光子的能量将会减少,那么从散射光中可以探测到频率为 $\nu-\Delta E/h$ 的谱线(ΔE 为散射光子的能量减少值,ν 为入射光的频率,h 为普朗克常量),即斯托克斯(Stocks)线. 反之,若入射光子从样品中获得了能量,那么从散射光中可以探测到高于入射光频率的谱线,即反斯托克斯线. 这样的现象就是拉曼散射光谱,斯托克斯线或反斯托克斯线与入射光频率的差就是拉曼位移.

产生拉曼散射的原因是入射光子与固体样品的声子间有能量交换,声子的能量很小,所以引起的拉曼位移很小,谱线(波数)的改变在 2000 cm^{-1}以下. 不同固体样品的结构不同,晶格振动能量不同,具有不同的声子能量,因此拉曼谱提供了分子振动频率信息,给出了样品结构特征. 不同的材料对应着不同的特征谱线.

采用激光束入射,激光束本身的束斑较小,若进一步用透镜聚焦,则可得到直径很小的入射光斑,因此可对样品微区进行分析,很适合于纳米材料样品.

一般的拉曼谱仪用氩离子激光器[波长 514.6 nm(波数 19 432 cm^{-1})或波长 488.9 nm(波数 20 454 cm^{-1})]作为入射光源,为了提高分辨率,一般用双单色仪探测散射光,为了提高信噪比,用双单色仪在相关波长范围进行多次扫描,由计算机对谱图进行处理.

光子与声子相互作用后,其能量和动量是守恒的,即

$$\omega_i = \omega_s \pm \omega_{ph}, \tag{3-45}$$

$$\boldsymbol{k}_i = \boldsymbol{k}_s \pm \boldsymbol{k}_{ph}, \tag{3-46}$$

式中 $\omega_i, \omega_s, \omega_{ph}$分别是入射光子、散射光子、声子的角频率,$\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{k}_s, \boldsymbol{k}_{ph}$分别是入射光子、散射光子、声子的波矢,"±"号表示散射过程可以由光子给出一个或吸收一个声子. 一般 ω_{ph}很小,ω_i 与 ω_s 差别很小,因此波矢长度$|\boldsymbol{k}_i|$与$|\boldsymbol{k}_s|$很相近,又因入射光子和散射光子的波矢方向相反,因此声子波矢长度$|\boldsymbol{k}_{ph}|$的最大值是 $2|\boldsymbol{k}_i|$. 若入射光波长为 500 nm,则声子波矢大小是 4×10^5 cm^{-1},而布里渊(Brillouin)区的尺

寸是晶格常数的倒数(约 $10^8\ cm^{-1}$),所以,声子波矢大小比布里渊区的尺寸小 2~3 个数量级,即参与散射的声子实际上仅限于布里渊区的中心.

3.4.3 电子出现势谱中的伴峰[21]

在电子能谱中常常存在伴峰,所以在表面分析时,需要确定谱图中相近的两个大小峰是同一种元素的伴峰还是另一种元素的谱峰.本小节将以电子出现势能谱中的伴峰问题为例进行分析、探讨.产生伴峰的机理是相当复杂和多样的,这里采用较为简便的原子能级多重分裂理论和微扰理论来说明过渡金属的伴峰机理.

1. 实验结果

实验测试的 Ti 和 Ni 的 APS 如图 3-27 所示. Ti 的伴峰 SAT_1 与主峰 L_3 的劈裂值是 2.4 eV;伴峰 SAT_2 与主峰 L_2 的劈裂值也是 2.4 eV. Ni 的伴峰 SAT 与主峰 L_3 的劈裂值为 5.7 eV.

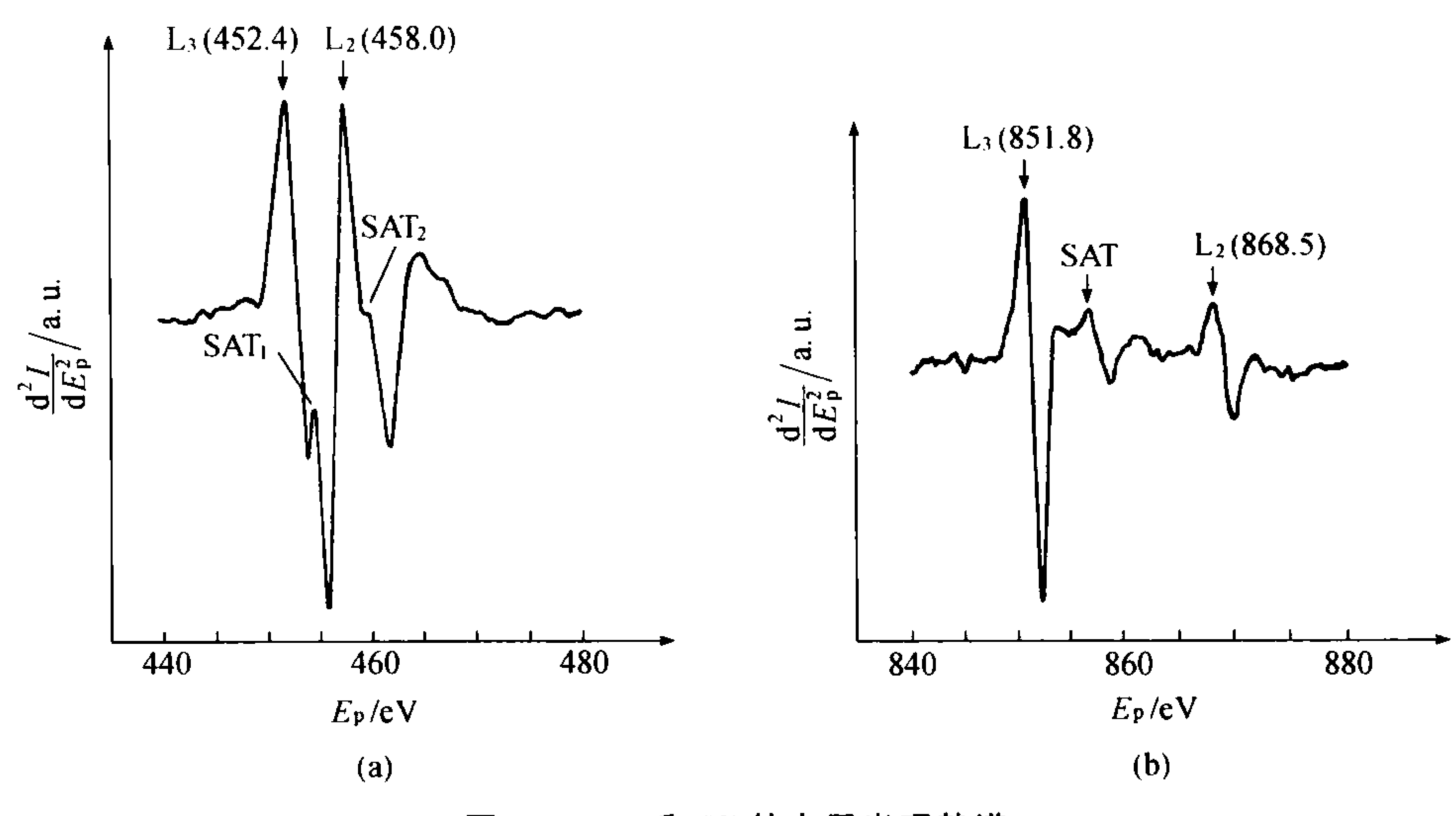


图 3-27 Ti 和 Ni 的电子出现势谱

(a) Ti 的 APS;(b) Ni 的 APS

2. 多重态

电子能谱学告诉我们[22],主要有下列几种情况会产生多重态:自旋与轨道角动量耦合;电子的振起和振出;多重分裂;杨-特勒(Jahn-Teller)分裂;组态相互作用等.

针对上面的实验,首先可以把后两种情况排除.因为杨-特勒分裂只发生在高度对称的分子中,而就组态相互作用而言,Ti 和 Ni 价电子重排后只剩下 3d 壳层电子,然而 3d 壳层与 2p 壳层轨道的主量子数不同,电子云重叠较少,故组态相互

作用不明显.

至于电子的振起和振出，在轰击电子能量高于靶材某能级电离所需能量几倍以后，电子振出概率较大；当轰击电子能量接近靶材某能级电离能时，该能级电子振出概率很小. 出现势属于后一种情况，所以电子的振起和振出在此可以忽略.

自旋-轨道分裂早已被众多的实验事实和理论所证实. 实验中，Ti 谱的 L_2 与 L_3 能级的能量差为 5.6 eV，Ni 谱的 L_2 与 L_3 的能量差为 16.7 eV，这些数据与一般资料给出的数据 6 eV 和 17 eV 相近.

Ti 和 Ni 是第一过渡族元素，3d 壳层分别有 2 个电子和 8 个电子，处于不满状态，必然会发生多重分裂. 因此，可以用多重分裂理论来分析并计算 Ti 和 Ni 的出现势能谱中的伴峰. 多重分裂理论是从自洽场导出的.

3. 初态的描述

在哈特里(Hartree)方法中，哈密顿(Hamilton)算符为

$$\hat{H} = \sum_i f_i + \sum_{i;j\text{取偶数}} g_{ij} \quad (i \neq j), \tag{3-47}$$

式中

$$f_i = -\nabla_i^2 - 2Z/r_i, \quad g_{ij} = 2/r_{ij}. \tag{3-48}$$

在式(3-47)中，等号右侧的首项为若干个单电子的动能和核场势能的总和，末项为电子两两之间的相互作用项，求和遍及每一对电子，且每对电子只计算一次.

哈密顿量的平均值，即能量的平均值为

$$\begin{aligned}(\hat{H})_{\text{均}} &= \sum_i (i \mid f \mid i) + \sum_{i;j\text{取偶数}} (ij \mid g \mid ij) \\ &= \sum_i I_{(n_i l_i)} + \sum_{i;j\text{取偶数}} F^0_{(n_i l_i ; n_j l_j)}.\end{aligned} \tag{3-49}$$

式中 $I_{(n_i l_i)}$ 和 $F^0_{(n_i l_i ; n_j l_j)}$ 都代表与径向波函数有关的积分.

根据全同性原理，原子中电子的波函数需要对称化，这使式(3-49)中无微扰波函数的矩阵元发生了变化. 对讨论多重分裂伴峰直接有影响的是矩阵元 g_{ij} 的变化，此矩阵元不仅含有库仑(Coulomb)积分$(ij|\boldsymbol{g}|ij)$，而且含有交换积分$(ij|\boldsymbol{g}|ji)$.

库仑积分是 i 电子与 j 电子的电荷分布之间的静电相互作用，可以表示为

$$(ij \mid \boldsymbol{g} \mid ij) = \sum_{k=0}^{\infty} a^k_{(l_i m_{l_i} ; l_j m_{l_j})} F^k_{(n_i l_i ; n_j l_j)}, \tag{3-50}$$

式中 a^k 是由 C-G(全称 Clebsch-Gordan)系数等组合成的特定系数，斯莱特(Slater)将它制成了表格[23]，而 F^k 代表积分

$$F^k_{(n_i l_i ; n_j l_j)} = R^k_{(ij;ij)} = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} R^*_{n_i l_i}(r_1) R^*_{n_j l_j}(r_2) R_{n_i l_i}(r_1) R_{n_j l_j}(r_2) \frac{2r^k_{(a)}}{r^{k+1}_{(b)}} r_1^2 r_2^2 \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2, \tag{3-51}$$

其中

$$\begin{cases} r_{(b)} = r_1, r_{(a)} = r_2, & \text{当 } r_1 > r_2 \text{ 时}, \\ r_{(b)} = r_2, r_{(a)} = r_1, & \text{当 } r_2 > r_1 \text{ 时}. \end{cases}$$

交换积分是量子效应，可以表示为

$$(ij \mid \boldsymbol{g} \mid ji) = \delta_{(m_{si}, m_{sj})} \sum_{k=0}^{\infty} b^k_{(l_i m_{li}, l_j m_{lj})} G^k_{(n_i l_i, n_j l_j)}, \tag{3-52}$$

式中 δ 是系数，b^k 与 a^k 类似，有表可查[23]；而 G^k 代表以下积分：

$$G^k_{(n_i l_i, n_j l_j)} = R^k_{(ij;ji)} = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} R^*_{n_i l_i}(r_1) R^*_{n_j l_j}(r_2) R_{n_j l_j}(r_1) R_{n_i l_i}(r_2) \frac{2r^k_{(a)}}{r^{k+1}_{(b)}} r_1^2 r_2^2 \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2. \tag{3-53}$$

考虑交换作用后，哈特里方法就成为哈特里-福克(Hartree-Fock)方法，但解决实际问题时，常用哈特里-福克-斯莱特(Hartree-Fock-Slater)近似方法，利用它可以获得原子各壳层的结合能以及径向波函数.

Ti 原子的基态可以表示成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. 未满壳层 $3d^2$ 中的两个电子可以轨道-轨道(l-l)耦合和自旋-自旋(s-s)耦合，出现五种不同的态：^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S. 在这些状态中，以 ^3F 能级为最低. 在室温下，可以认为 Ti 中 $3d^2$ 电子全部处于 ^3F 态中，而处于其他各态的概率为零. 这样，初态是：$3d^2(^3F)$，$3d^2(^3P)$，$3d^2(^1G)$，$3d^2(^1D)$ 和 $3d^2(^1S)$，而初基态是 $3d^2(^3F)$.

4. 多重分裂的微扰考虑

当 Ti 原子中的一个 2p 电子被激发，留下一个空位，该原子就变到终态 $2p^5 3d^2$，这个组态的能级劈裂与组态 $2p3d^8$ 是一样的[23]①. 终态较初态多了一个未满壳层，则哈密顿量也要作相应的改变. 多重分裂是未满壳层之间的作用，这时哈密顿算符可以表示成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'_1, \tag{3-54}$$

式中 $\hat{H}_0$ 是无微扰基态 $3d^2$ 的哈密顿量，而微扰量 $\hat{H}'_1$ 就是未满壳层中 2p 电子与所有未满壳层中的 3d 电子之间的静电相互作用.

另外，对于 2p 这样的较深内壳层，电子的自旋-轨道(s-l)耦合作用是较强的，有必要加以考虑，作为微扰来处理，即

$$\hat{H}'_2 = \sum_i r_i (\boldsymbol{L}_i \cdot \boldsymbol{S}_i), \tag{3-55}$$

式中对 i 求和遍及所有未满壳层的电子，r_i 是与电子轨道波函数有关的系数[23]，$\boldsymbol{L}_i$ 和 $\boldsymbol{S}_i$ 分别是轨道和自旋角动量.

① 具体请参看文献[23]中第 1 卷第 321～322 页和第 2 卷第 100 页.

在 Gupta 和 Sen 的计算中[24]，对 $\dot{H}_1'$ 和 $\dot{H}_2'$ 这两个微扰量是先同时考虑而后分别计算的. 然而计算自旋-轨道耦合，要涉及很多量子力学内容，计算量将大大增加. 根据所得到的 Ti 谱的实验结果，L_2 与 L_3 能级的谱峰劈裂 5.6 eV，而伴峰与主峰劈裂 2.4 eV；而且 L_2 和 L_3 能级都各有自己的伴峰，它们的结构很相似，就像是同一伴峰结构的重复出现. 据此，我们认为自旋-轨道耦合和多重分裂是可以分别考虑的：多重分裂导致伴峰的出现，而自旋-轨道耦合则只是使这样一组谱峰在高能端 5.6 eV 处再次出现，这是一个近似，可使计算得到简化.

把式(3-54)中的微扰算符作用到组态 $2p3d^8$ 上，就可以求出能级劈裂，然而零级波函数必须慎重选取，它对运算过程的复杂程度影响甚大.

按照矢量模型，2p 电子与组态 $3d^8(^3F)$ 等进行轨道-轨道耦合和自旋-自旋耦合，得到下列终态：

$3d^8(^3F)p$：$^4G^0$，$^4F^0$，$^4D^0$，$^2G^0$，$^2F^0$，$^2D^0$；

$3d^8(^3P)p$：$^4D^0$，$^4P^0$，$^4S^0$，$^2D^0$，$^2P^0$，$^2S^0$；

$3d^8(^1G)p$：$^2H^0$，$^2G^0$，$^3F^0$；

$3d^8(^1D)p$：$^2F^0$，$^2D^0$，$^2P^0$；

$3d^8(^1S)p$：$^2P^0$.

以上一共是 19 个多重态：包括 2 个$^4D^0$ 态，2 个$^4G^0$ 态，3 个$^2F^0$ 态，3 个$^2D^0$ 态，3 个$^2P^0$ 态和其他 6 个单一多重态. 据此，可以建立 19 个行列式函数，并对这些函数进行对角化算符处理. 完成这一步以后，再让 $\dot{H}_1'$ 作用于它们，解久期方程，就得到能级值.

从初基态 $3d^8(^3F)$ 可以耦合出 6 个终态，其中$^4G^0$ 和$^4F^0$ 是单一重态，由计算的最后结果各得到一个单一能级. 而$^4D^0$ 是一个与母态不同的重态，$3d^8(^3P)p$ 耦合也得到$^4D^0$，因此，与初基态 $3d^8(^3F)$ 对应的终态$^4D^0$ 的最后计算结果有 2 个能级. 同理，对应终态$^2G^0$ 的最后计算结果也有 2 个能级；对应终态$^2F^0$，$^2D^0$ 的最后计算结果各有 3 个能级. 这样，从初基态出发考虑，共得到 12 个能级，即可以有 12 条谱线.

写出了矩阵元，就可以去求本征值和本征解. 本征值决定谱线的位置，而本征解决定谱线的强度.

5. 多重分裂的谱线强度

一个与母态不同的重态，例如$^2F^0$ 态的最后计算结果的本征解可以表示成 $C_1^2F^0(^3F)+C_2^2F^0(^1G)+C_3^2F^0(^1D)$（其中 C_1^2，C_2^2 和 C_3^2 是系数）. 由于我们认为初态中只有初基态^3F 起主要作用，故 $C_1^2F^0(^3F)$项对本征解有主要贡献，也就是说，对谱线的强度有主要贡献. 该项出现的概率 P_1 为

$$P_1 = \frac{C_1^2}{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2}. \tag{3-56}$$

对于单一重态，$P_1=1$. 初态经过 l-l 耦合和 s-s 耦合得到终态. 最后计算结果的本征解的大小应该与 $(2L+1)(2S+1)$ 成正比，这样，可以认为谱线强度与 $P_1(2L+1)(2S+1)$ 成正比.

对 Ni 进行计算时，初态是 $3d^8$，终态是 $2p^5 3d^8$，原子能级分裂矢量耦合得到的终态与 Ti 的相同，只是 $\hat{H}_1'$ 的矩阵元与 Ti 组态 $2p^5 3d^2$ 的不一样，因此得到的能级劈裂值也不一样.

在 $\hat{H}_1'$ 中，我们未计及 2p 电子与其他满壳层电子的作用，这是因为满壳层只提供一个常值效果，这一效果可以加在 $(\hat{H})_{均}$ 中考虑，而不会影响多重分裂的能级劈裂值.

6. 多重分裂的计算结果及伴峰的理论曲线

按照上面的微扰方法，直接引用文献[23]中附录 21 给出的 pd^8 和 pd^2 组态的矩阵元. 这些矩阵元用积分 $F^2(dd)$，$F^4(dd)$，$F^2(pd)$，$G^1(pd)$ 和 $G^3(pd)$ 表示，F 积分是库仑积分，G 积分是交换积分. 在计算过程中，利用 Herman 和 Skillman 采用哈特里-福克-斯莱特的自洽场方法计算出的原子径向波函数数值[25]，列出各个矩阵；然后解久期方程，求出能级值；再求出各个本征函数，并按前面所述的方法求出各能级的相对强度.

利用计算机计算积分和求解久期方程时，积分用矩形公式法，误差用两次迭代结果之差来估计，结果列于表 3-4.

表 3-4　计算得到的五个积分值和误差上限

	Ti		Ni	
	积分值(里德伯)	误差上限(里德伯)	积分值(里德伯)	误差上限(里德伯)
$F^2(3d3d)$	0.572 05	$0.328\,58\times10^{-1}$	0.798 77	$0.511\,49\times10^{-1}$
$F^4(3d3d)$	0.357 00	$0.135\,40\times10^{-1}$	0.499 59	$0.215\,58\times10^{-1}$
$F^2(2p3d)$	0.302 36	$0.187\,11\times10^{-1}$	0.477 29	$0.305\,21\times10^{-1}$
$G^1(2p3d)$	0.210 58	$0.132\,38\times10^{-1}$	0.352 97	$0.235\,52\times10^{-1}$
$G^3(2p3d)$	0.119 80	$0.561\,31\times10^{-2}$	0.203 77	$0.986\,07\times10^{-2}$

由表 3-4 可见，积分误差不超过 7%，因此保证了积分值有两位有效数字. 将表 3-4 中的数据代入各矩阵元的表达式，求出各矩阵元数值，列于表 3-5.

表 3-5　计算得到的矩阵元数值

终态	矩　阵　元	Ti(里德伯)	Ni(里德伯)
$^4G^0$	$(^3F)\to(^3F)$	−0.1182	−0.2430
$^4F^0$	$(^3F)\to(^3F)$	−0.0836	−0.1392
$^4D^0$	$(^3F)\to(^3F)$　$(^3F)\to(^3P)$ $(^3P)\to(^3F)$　$(^3P)\to(^3P)$	−0.130 27　−0.077 58 −0.077 58　0.016 96	−0.056 17　0.005 60 0.005 60　−0.031 80
$^2G^0$	$(^3F)\to(^3F)$　$(^3F)\to(^1G)$ $(^1G)\to(^3F)$　$(^1G)\to(^1G)$	−0.063 13　−0.014 21 −0.014 21　0.137 35	0.089 66　−0.146 37 −0.146 37　0.042 41
$^2D^0$	$(^3F)\to(^3F)$ $(^3F)\to(^3P)$ $(^3F)\to(^1D)$ $(^3P)\to(^3F)$ $(^3P)\to(^3P)$ $(^3P)\to(^1D)$ $(^1D)\to(^3F)$ $(^1D)\to(^3P)$ $(^1D)\to(^1D)$	0.108 22　0.026 86　0.102 82 0.026 86　0.091 85　0.025 11 0.102 82　0.025 11　0.017 29	0.024 88　0.180 89　0.055 84 0.180 89　0.174 31　−0.098 65 0.055 84　−0.098 65　0.067 77
$^2F^0$	$(^3F)\to(^3F)$ $(^3F)\to(^1G)$ $(^3F)\to(^1D)$ $(^1G)\to(^3F)$ $(^1G)\to(^1G)$ $(^1G)\to(^1D)$ $(^1D)\to(^3F)$ $(^1D)\to(^1G)$ $(^1D)\to(^1D)$	0.020 42　0.093 01　0.001 08 0.093 01　0.079 38　−0.028 28 0.001 08　−0.028 28　0.011 77	−0.044 04　−0.014 56　−0.137 71 −0.014 56　0.229 99　0.042 34 −0.137 71　0.042 34　0.000 42

解久期方程时,用牛顿(Newton)迭代法计算能级值,并最后得到相对强度,计算结果列于表 3-6.

表 3-6　Ti 和 Ni 多重分裂计算结果

	Ti 组态 $2p^53d^2$		Ni 组态 $2p^53d^8$	
终态	能级/eV	相对强度	能级/eV	相对强度
$^4G^0$	−1.6061	1.0000	−3.3022	1.0000
$^4F^0$	−1.1364	0.7780	−1.8921	0.7780
$^4D^0$	0.6834 −2.2234	0.0866 0.4690	−0.4155 −0.7799	0.0244 0.5314
$^2G^0$	1.8802 −0.8716	0.0025 0.4975	2.9123 −1.1175	0.2898 0.2102
$^2D^0$	−0.6792 1.0681 2.5649	0.0805 0.0052 0.1704	−1.9780 1.4282 4.1779	0.1431 0.0676 0.0671
$^2F^0$	−0.7156 0.1792 2.0527	0.2237 0.0369 0.1271	−2.2016 1.4135 3.3209	0.2225 0.1546 0.0118

以上所得到的能级值和相对强度还仅仅是分立的线段,要把它们处理成理论谱图还需要考虑到谱线的增宽[26].造成谱线增宽的原因有:

(1) 调制电压的影响(实验中的调制电压为 1 V);

(2) 灯丝上有直流压降,造成电子源本身的能量分散(实验中的直流压降约 0.5 V);

(3) 仪器时间响应造成的增宽;

（4）出现势本身的自然宽度（一般为 0.5 eV）.

我们取峰的半高宽为 1 eV，并假定谱线为高斯（Gauss）型分布，即数学形式为

$$f(x) = A\exp[-(x-x_0)^2/B], \tag{3-57}$$

式中 A 和 B 为常数. 先按照计算得到的能级位置和相对强度作图，得到图 3-28 和图 3-29 中的虚线，再将虚线叠加，就得到一次微分谱（实线），然后再微商一次，就得到二次微分谱.

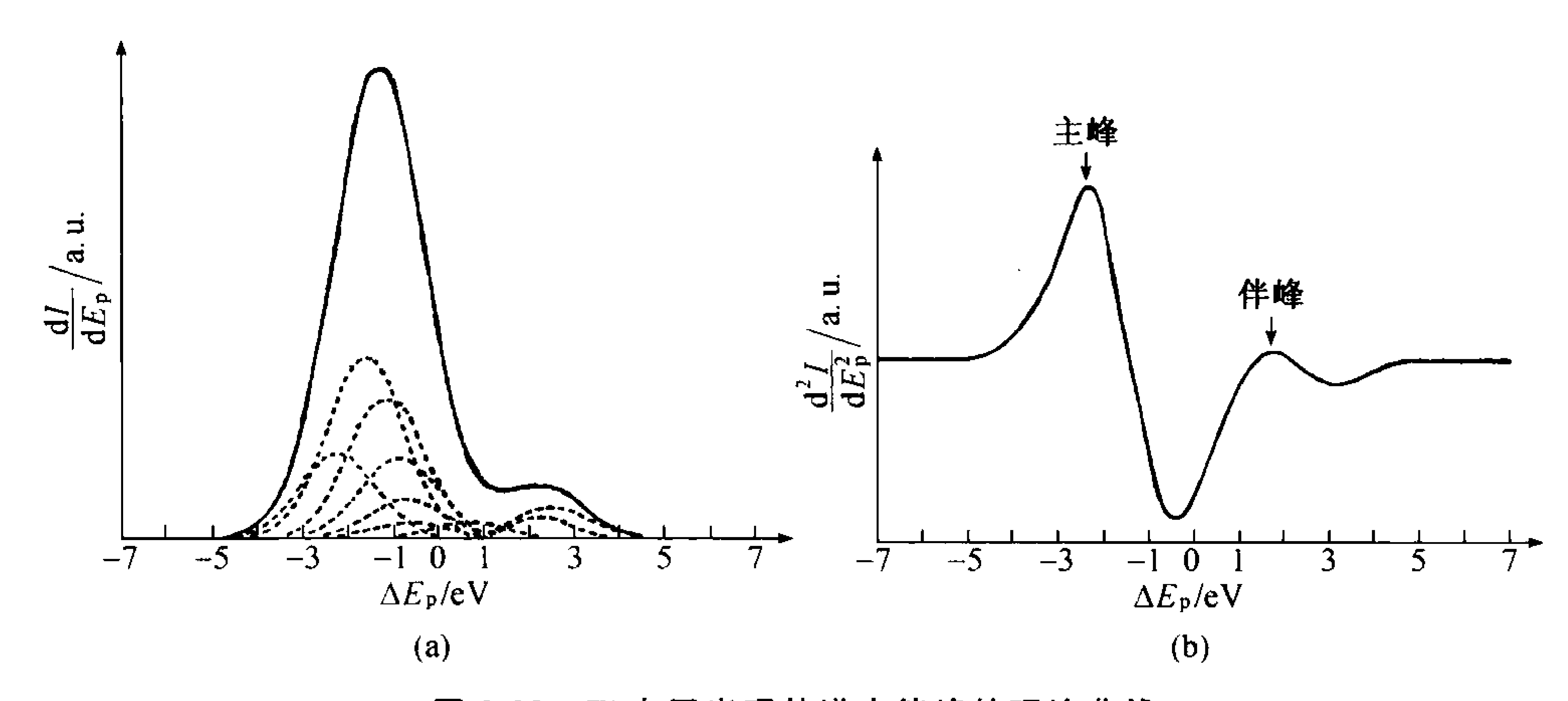


图 3-28　Ti 电子出现势谱中伴峰的理论曲线

（a）一次微分曲线（虚线为各分立能级谱线，实线为各分立谱线叠加）；（b）二次微分曲线

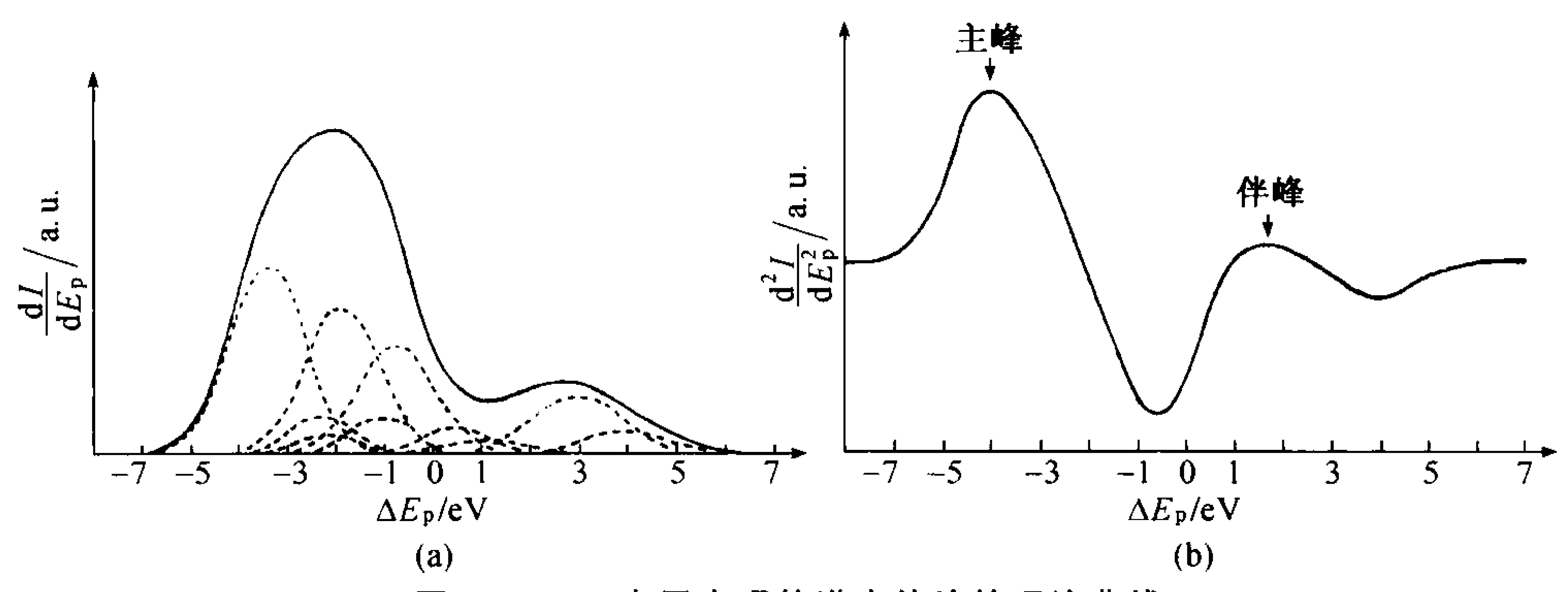


图 3-29　Ni 电子出现势谱中伴峰的理论曲线

（a）一次微分曲线（虚线为各分立能级谱线，实线为各分立谱线叠加）；（b）二次微分曲线

在二次微分理论谱图中，Ti 的主峰高能端有一个伴峰存在，与主峰的劈裂值是 3.8 eV；Ni 的主峰高能端也有一个伴峰存在，与主峰的劈裂值是 5.8 eV.

Ni 的伴峰与主峰劈裂值的实验结果是 5.7 eV，理论值与实验值符合得很好. Ti 的伴峰与主峰劈裂值实验结果是 2.4 eV，理论值与实验值间的误差比 Ni 的大，但仍在允许范围之内. 计算结果证实了多重分裂伴峰的存在，分析实验谱图时，需

要考虑多重分裂造成的伴峰；同时也说明，利用原子多重分裂理论和微扰理论来解释伴峰是可行的. 过渡元素伴峰主要是由于 2p 电子和 3d 电子间 *l-l* 耦合和 *s-s* 耦合引起的.

参考文献

[1] 染野檀，安盛岩雄著. 表面分析. 郑伟谋译. 北京：科学出版社，1980

[2] Penn D R. J. Elec. Spec. ,1976,9：29

[3] Roberts M W, Mckee C S. Chemistry of Metal-Gas Interface. Oxford：Clarendon Press, 1978.

[4] Clarke L J. Surface Crystallography—An Introduction to Low Energy Diffraction. New York：Wiley, 1985

[5] 陆家和，陈长彦. 现代分析技术. 北京：清华大学出版社，1995

[6] 陆家和，陈长彦. 表面分析技术. 北京：电子工业出版社，1988

[7] 陈成钧著. 扫描隧道显微学引论. 华中一，朱昂如，金晓峰译. 北京：中国轻工业出版社，1996

[8] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海：上海科学技术出版社，1992

[9] 韩宝善. 物理，1997，26(10)：617

[10] 李志远. 物理，1997，26(7)：396

[11] 白春礼. 物理，1997，26(7)：402

[12] 吴自勤，王兵. 薄膜生长. 北京：科学出版社，2001

[13] Palmberg P W, Bohn G K, Tracy J C. Appl. Phys. Lett. ,1969,15(8)：254

[14] 王逊，赵兴钰，吴锦雷等. 真空，1983，1：9

[15] 吴锦雷，赵兴钰，齐彦. 真空科学与技术学报，1986，6(5)：7

[16] Park R L. Surf. Sci. ,1979,86：504

[17] 刘学悫. 阴极电子学. 北京：科学出版社，1980

[18] 潘星龙. 真空科学与技术学报，1984，4：240

[19] 吴锦雷. 真空科学与技术学报，1988，8(3)：178

[20] 吴锦雷. 电子显微学报，1995，1：47

[21] 吴锦雷，叶青，孙夏安. 电子科学学刊，1986，8(2)：95

[22] Carlson T A 著. 光电子和俄歇能谱学. 王殿勋译. 北京：科学出版社，1983

[23] Slater J G. Quantum Theory of Atomic Structure. New York：McGraw-Hill Book Company, 1960

[24] Gupta R P, Sen S K. Phys. Rev. B, 1974, 10(1)：71

[25] Herman F, Skillman S. Atomic Structure Calculations. New Jersey：Prentice-Hall Englewood Cliffs, 1963

[26] Carlson T A, Carver J C, Vervon G A. J. Chem. Phys. ,1975,62：932

第四章　纳米光电薄膜的能带结构和电学特性

固体及薄膜材料的电学、光学、磁学等特性的理论解释都离不开材料中的电子输运或电子跃迁问题，而很多电子输运和跃迁问题都可以用能带理论来说明.

§4.1　能 带 理 论

能带理论是目前研究固态材料中电子运动的一个主要基础理论. 20 世纪 20 年代末至 30 年代初期，在量子力学规律确立以后，能带理论是在用量子力学研究金属电导理论的过程中开始发展起来的. 能带理论最初的成就在于定性地阐明了晶体中电子运动的普遍性特点，例如说明固体为什么会有导体、非导体的区别；晶体中电子的平均自由程为什么会远大于原子的间距等. 正好在那个年代，半导体技术得到人们的极大重视并开始实际应用，能带理论提供了分析半导体问题的理论基础，有力地推动了半导体技术的发展. 20 世纪 50～60 年代，固体研究实验工作取得了重大发展，提供了大量的实验数据，再加上大型电子计算机的应用，使能带理论的研究从定性的普遍规律发展到对具体材料复杂能带结构的计算.

在固态材料中存在大量的电子，它们的运动是相互关联着的，每个电子的运动都要受其他电子运动的牵制，对这种多电子系统求严格的解显然是不可能的，能带理论是单电子近似理论，它把每个电子的运动看成是独立的、在一个等效势场中的运动. 在大多数情况下，人们最关心的是价电子，在原子结合成固体的过程中价电子的运动状态发生了很大的变化，而内层电子的变化相对比较小，因此可以把原子核和内层电子近似看成是一个离子实. 单电子近似理论也可用于研究多电子原子，又称为哈特里-福克（Hartree-Fock）自洽场方法（在一些量子力学的教科书中均有介绍）.

能带理论的出发点是固体中的电子不再束缚于个别的原子，而是在整个固体内运动，称为共有化电子. 在讨论共有化电子的运动状态时假定原子实处于其平衡位置，而把原子实偏离平衡位置的影响看成微扰. 对于理想晶体，原子规则排列成晶格，由于晶格具有周期性，因而等效势场也具有周期性，晶体中的电子运动于一个具有晶格周期性的等效势场中.

4.1.1 布里渊区与能带

了解三维情况的能带需要借助于布里渊区的概念.如果在 $\boldsymbol{k}$ 空间中把原点 O 和所有倒格子的格矢 $\boldsymbol{G}_n$ 之间的连线的垂直平分面都画出来,$\boldsymbol{k}$ 空间就被分割成许多区域,在每个区域内电子能量 E 随波矢 $\boldsymbol{k}$ 是连续变化的,而在这些区域的边界处,函数 $E(\boldsymbol{k})$ 发生突变,这些区域称为布里渊区.图 4-1 是简单立方格子 $\boldsymbol{k}$ 空间的布里渊区二维示意图,图中心围绕原点的布里渊区称为第一布里渊区,标为"1";其外面 4 个标为"2"的区域共同构成第二布里渊区;以此类推.同一个布里渊区(除第一布里渊区)在图中看来分割为各不相连的若干小区,但是实际上能量是连续的.属于同一布里渊区的能级构成一个能带,不同的布里渊区对应于不同的能带.可以证明,每个三维布里渊区的体积是相等的,均等于倒格子原胞的体积.计入自旋,每个能带包含有 $2N$ 个量子态(N 为晶体原胞的数目).

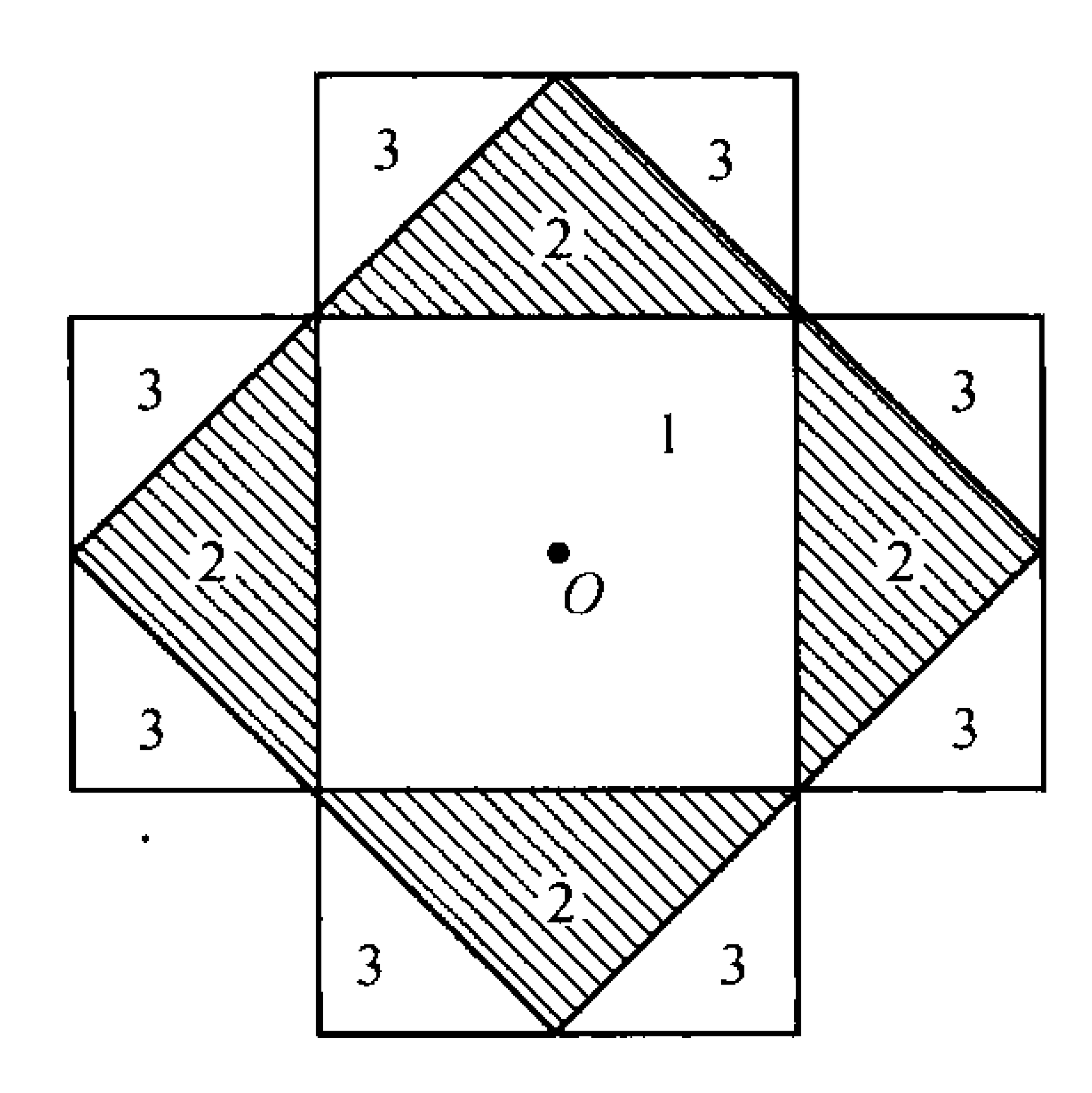


图 4-1 简单立方格子 k 空间的布里渊区二维示意图

三维和一维情况有一个重要的区别,即不同能带在能量上不一定分隔开,而可以发生能带之间的交叠.在图 4-2(a)中,B 表示第二布里渊区的能量最低点;A 是与 B 相邻而在第一布里渊区的点,它的能量和 B 点是断开的;C 点表示第一布里渊区能量最高的点.图 4-2(b)表示从 O 到 A,B 连线上各点的能量,在 A,B 间能量是断开的.图 4-2(c)表示沿 OC 各点的能量.由图 4-2(b)和(c)所示,C 点能量高于 B 点能量,则显然两个能带在能量上将发生交叠,如图 4-2(d)所示.也就是说,沿各个方向(如 OA,OC)在布里渊区界面的函数 $E(\boldsymbol{k})$ 是间断的,但不同方向断开时的能量取值不同,则有可能使能带发生交叠[1].

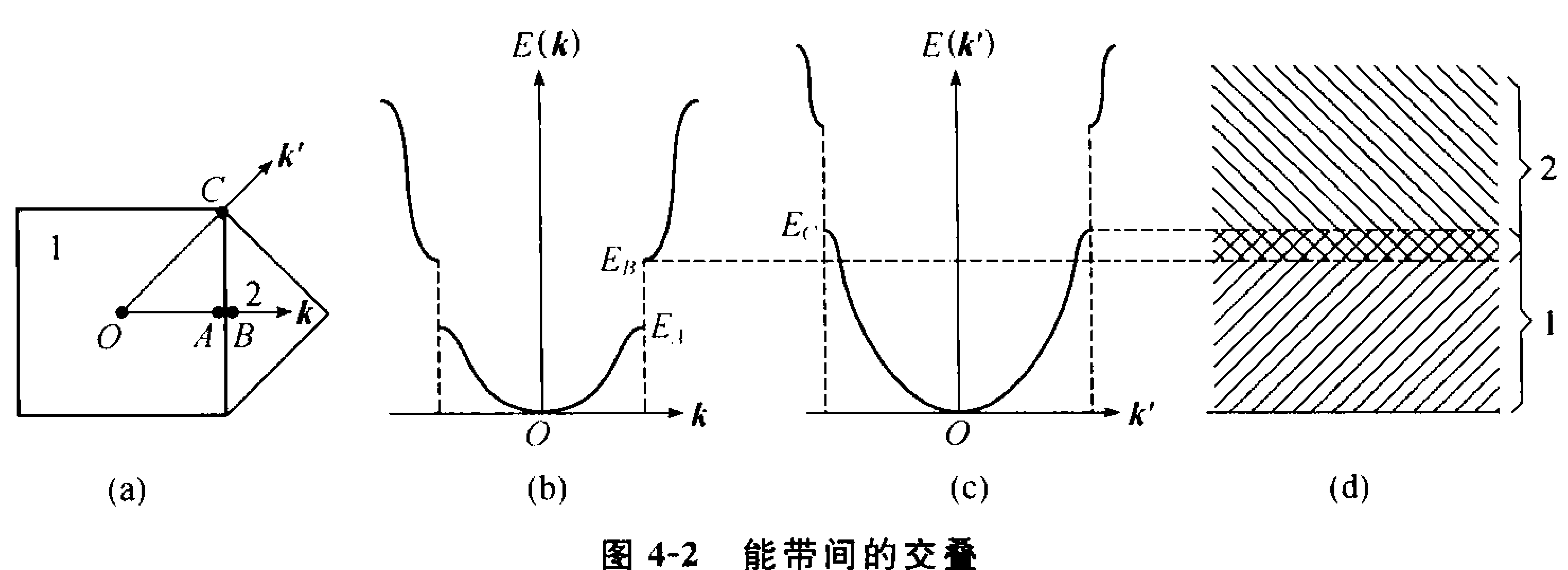


图 4-2 能带间的交叠

4.1.2 原子能级与能带

最简单的情况下,一个原子能级 E 对应一个能带,原子的不同能级在固体中将产生一系列相应的能带.图 4-3 是表示能级与能带对应的示意图.在图中特别表示出,能级越低的能带越窄,能级越高的能带越宽.这是由于能量最低的能带对应于最内层的电子,它们的电子轨道很小,在不同原子间很少相互重叠,因此能带较窄;能量较高的外层电子轨道,在不同的原子间将有较多的重叠,从而形成较宽的能带.在这种简单情况下,因原子能级与能带之间有简单的对应关系,这时相应的能带可以称为 s 带、p 带、d 带等.由于 p 态是三重简并的,对应的三个能带是相互交叠的;d 态也有类似的情况.

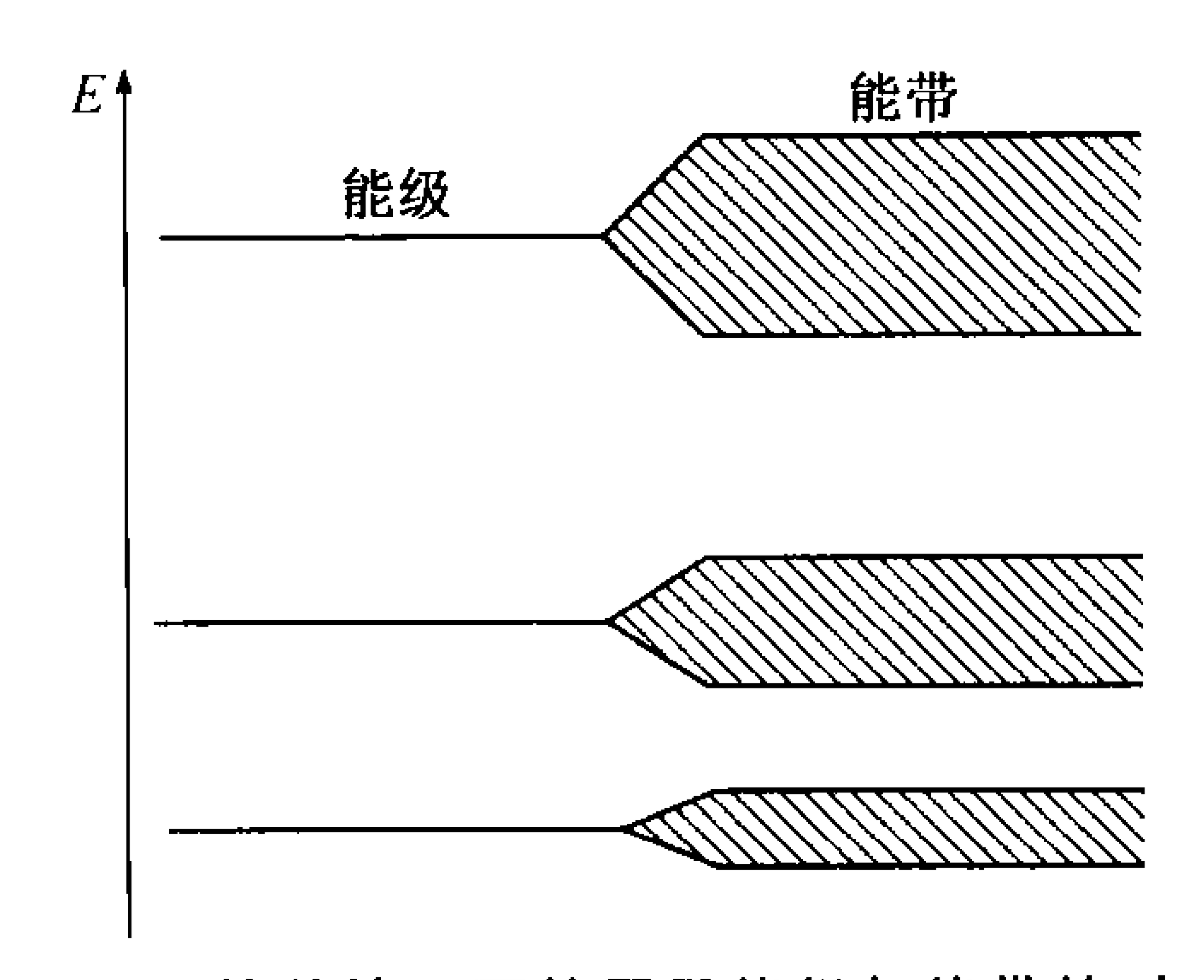


图 4-3 简单情况下的原子能级与能带的对应

有时,原子能级与能带之间并不存在上述简单的一一对应关系.在形成晶体的过程中,不同原子态之间有可能相互混合.在上面的讨论中只考虑了相同原子态之间不同格点的相互作用,而略去了不同原子态之间的相互作用.这是一种近似,其成立的条件是要求微扰作用远小于原子能级之间的能量差,通常可以用能带宽度反映微扰作用的大小.对于内层电子而言,能带较窄,能级与能带之间有简单的一一对应.对于外层电子而言,能带较宽,能级与能带之间的对应变得比较复杂,这时

可以认为主要是由几个能级相近的原子态相互组合而形成能带，忽略其他较多原子态的影响. 例如，只计入同一主量子数中 s 态与 p 态之间的相互作用，而忽略其他主量子数原子态的影响，可把各原子态组成布洛赫(Bloch)和：

$$\boldsymbol{\psi}_k^{\mathrm{s}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\phi_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m), \tag{4-1}$$

$$\boldsymbol{\psi}_k^{\mathrm{p}_x} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\phi_{\mathrm{p}_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m), \tag{4-2}$$

$$\boldsymbol{\psi}_k^{\mathrm{p}_y} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\phi_{\mathrm{p}_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m), \tag{4-3}$$

$$\boldsymbol{\psi}_k^{\mathrm{p}_z} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\phi_{\mathrm{p}_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m), \tag{4-4}$$

式中 $\boldsymbol{\psi}_k$ 是布洛赫波函数，N 是原胞总数，ϕ 是原子波动方程的本征态，$\boldsymbol{R}_m$ 是布拉维(Bravais)晶格矢量，$\boldsymbol{r}$ 是晶格格点矢量. 取能带中的电子态为这四个布洛赫和的线性组合：

$$\boldsymbol{\psi}_k = a_{1k}\boldsymbol{\psi}_k^{\mathrm{s}} + a_{2k}\boldsymbol{\psi}_k^{\mathrm{p}_x} + a_{3k}\boldsymbol{\psi}_k^{\mathrm{p}_y} + a_{4k}\boldsymbol{\psi}_k^{\mathrm{p}_z}, \tag{4-5}$$

将式(4-5)代入波动方程，可解出组合系数和能量本征值. 图 4-4 表示在简单立方晶格中 s 带与 p 带相互作用的结果[1]，能带发生交叠，图中虚线表示没有计入相互作用的结果，实线表示计入了相互作用以后的结果，这时最下面一条能带既有 s 带的成分也有 p 带的成分.

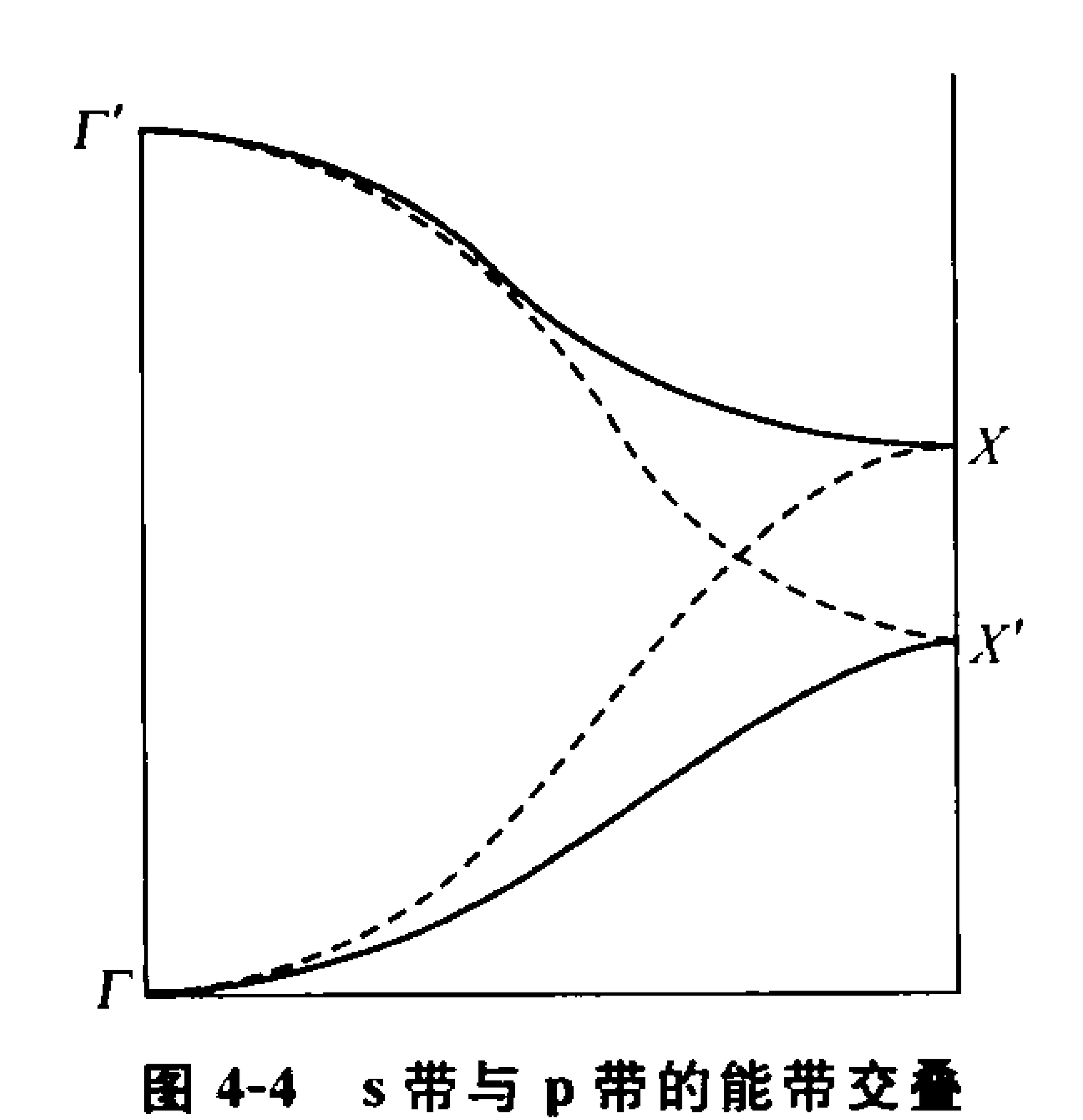


图 4-4 s 带与 p 带的能带交叠

4.1.3 能态密度

在原子中，电子的本征态形成一系列分立的能级，可以具体标明各能级的能量，说明它们的分布情况. 然而在材料中，电子能级是密集的，形成准连续分布，标明其中每个能级是没有意义的，为了表述这种情况下的能级状况，需要使用能态密

度的概念.

考虑能量在 $E \sim E+\Delta E$ 之间的能态数目,用 ΔZ 来表示,则能态密度函数$N(E)$为

$$N(E) = \lim \frac{\Delta Z}{\Delta E}. \tag{4-6}$$

如果在 $\boldsymbol{k}$ 空间中,根据 $E(\boldsymbol{k})$为常数来做等能面,那么在两等能面 E 和 $E+\Delta E$ 之间的状态数目就是 ΔZ. 由于状态在 $\boldsymbol{k}$ 空间分布是均匀的,设 $\boldsymbol{k}$ 空间体积为 V,则密度为 $V/(2\pi)^3$,ΔZ 就等于该密度乘上能量在 E 和 $E+\Delta E$ 两等能面之间的体积,如图 4-5 所示.

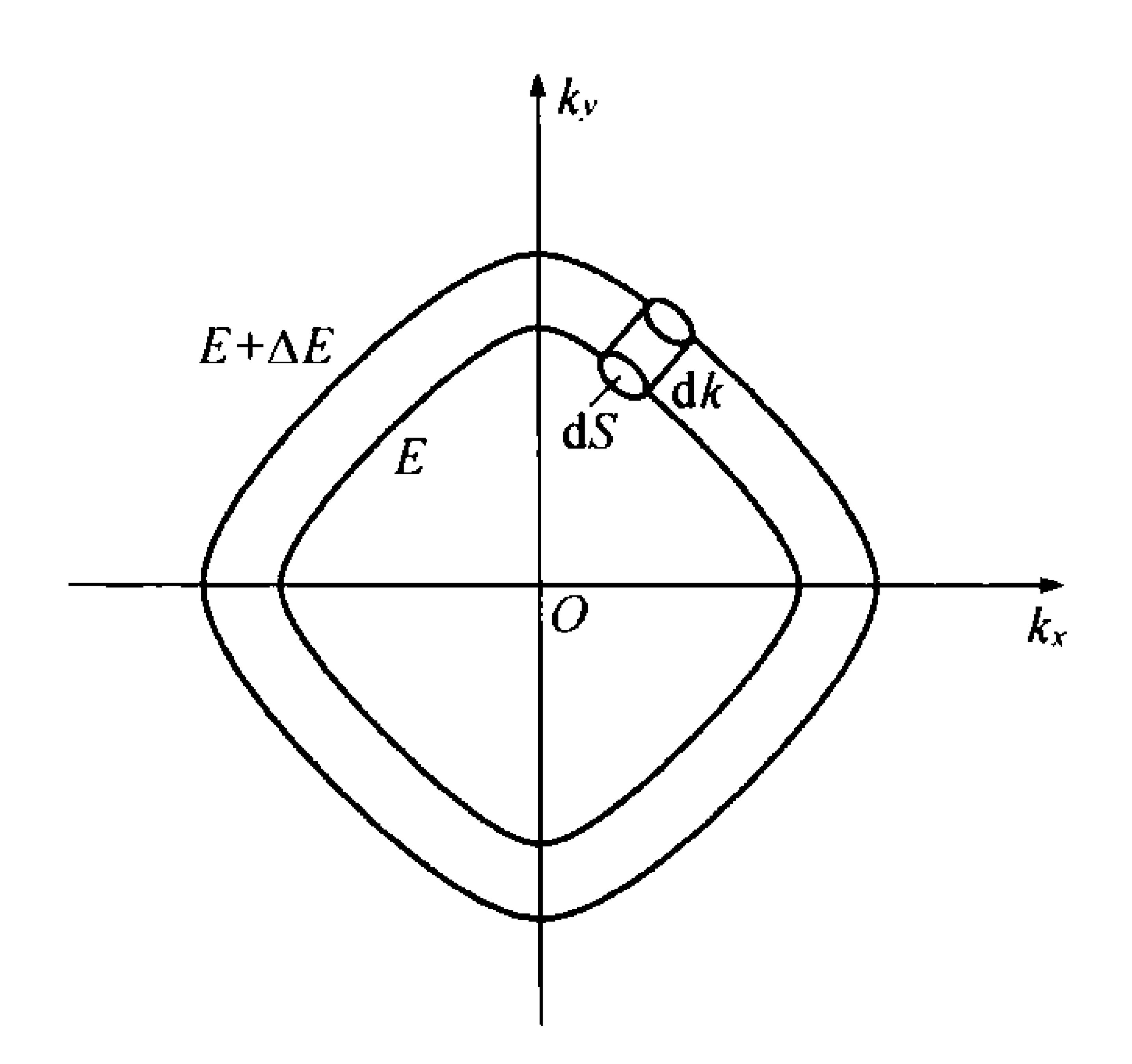


图 4-5 $\boldsymbol{k}$ 空间的等能面示意图

等能面间体积可表示为对体积元 $\mathrm{d}S\mathrm{d}k$ 在面上的积分:

$$\Delta Z = \frac{V}{(2\pi)^3}\iint \mathrm{d}S\mathrm{d}k, \tag{4-7}$$

式中 $\mathrm{d}S$ 是面积元,$\mathrm{d}k$ 表示两等能面间的垂直距离. 用$|\nabla_k E|$表示沿等能面法线方向的能量变化率,则 $\mathrm{d}k|\nabla_k E| = \Delta E$,因此

$$\Delta Z = \left[\frac{V}{(2\pi)^3}\int \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|}\right]\Delta E, \tag{4-8}$$

从而得到能态密度的一般表达式为

$$N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|}. \tag{4-9}$$

当某一材料的 $E(\boldsymbol{k})$已知,就可以求出它的能态密度函数.

若考虑电子可以取正、负两种自旋状态,则能态密度加倍:

$$N(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3}\int \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|}. \tag{4-10}$$

§4.2 薄膜的能带结构

4.2.1 金属与半导体接触

很多纳米光电功能薄膜是由金属纳米粒子与半导体介质材料构成的. 分立的金属与半导体有各自的能带结构，当它们接触后，电子发生转移，原来各自的能带结构受到另一方的影响而发生变化. 在薄膜中，费米(Fermi)能级被拉平.

在通常情况下，半导体的逸出功小于金属的逸出功. 当两者接触后，半导体中的电子流向金属，通过载流子的重新分配使两者的费米能级调整到同一水平. 这样，半导体一侧带正电荷，金属一侧带负电荷，形成的电场方向是由半导体指向金属. 金属中的电荷密度比半导体中的要大很多，电荷仅分布在接触面很窄的范围、约 0.1 nm 的厚度区域内，这一厚度实际上可以被忽略. 在半导体中，由于导电性能不是很好，电荷存在于接触面一侧较厚的区域内，有些材料的该区域厚度会达到微米数量级，电场引起的电势变化使半导体在界面附近的能带发生弯曲.

设 E_m 为金属与半导体接触后形成的界面电子势垒高度，eV_D 为半导体中导带底与界面的电子势垒高度，E_c 为半导体的导带底，E_F 为费米能级，则

$$E_m = eV_D + (E_c - E_F). \tag{4-11}$$

势垒高度 E_m 阻碍了电子进一步交流，最后达到平衡状态. 图 4-6 是金属与半导体接触后形成的势垒能带图，半导体中的能带向下弯曲.

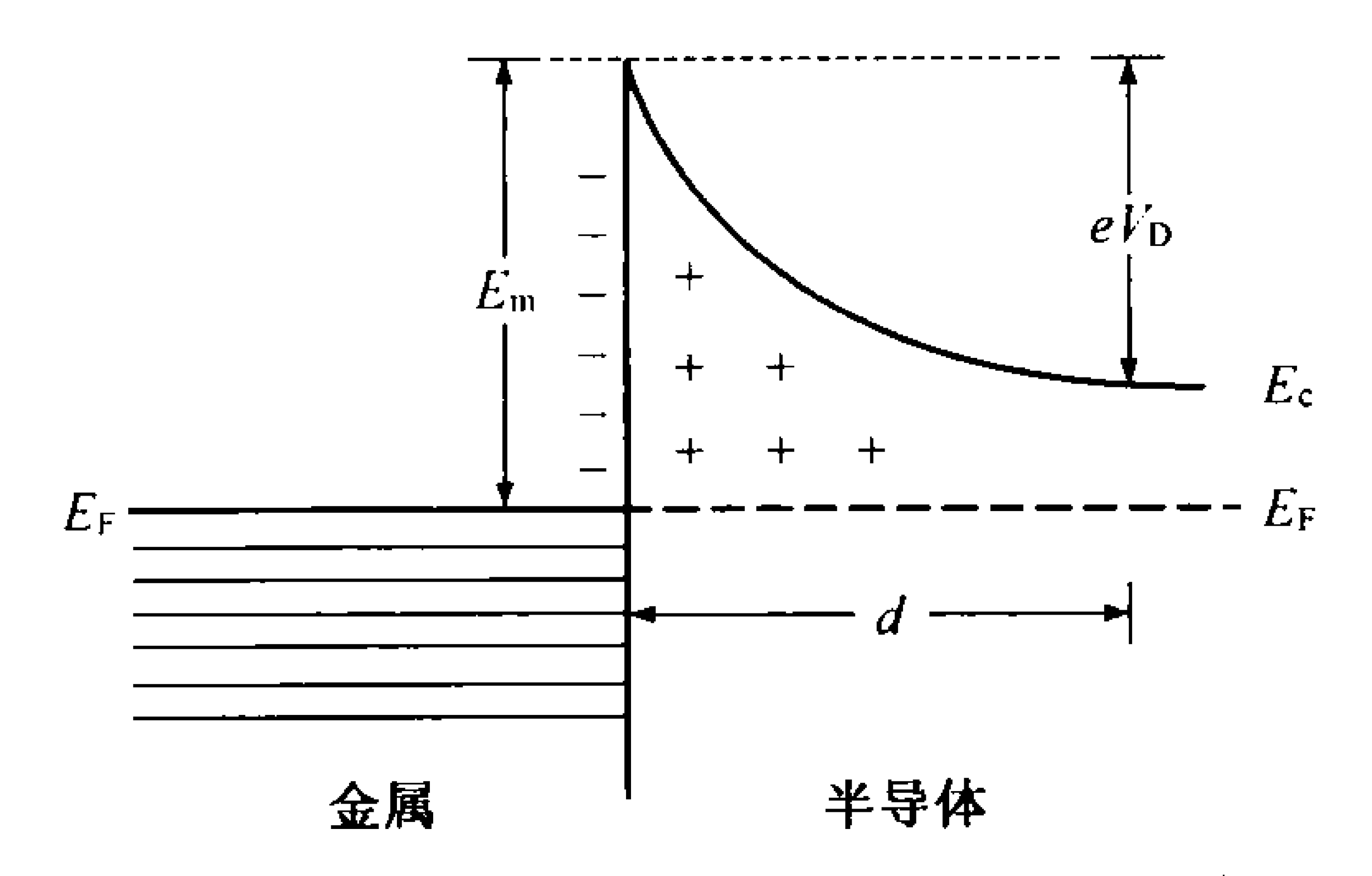


图 4-6 金属与半导体接触后形成的势垒能带图

半导体中空间电荷区的厚度 d 为[2]

$$d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s(V_D - V)}{eN}}, \tag{4-12}$$

式中 ε_s 是半导体的介电常数，N 为电荷密度，V 是该处电势高度，若在远离界面的平衡处，则 $V=0$.

若金属的逸出功小于半导体的逸出功，这时电子从金属注入半导体，在半导体中出现负的空间电荷区，半导体中的能带将向上弯曲.

半导体中有两种载流子：电子和空穴. n型半导体主要是电子导电，但是，有时也同时存在少量空穴，在这种情况下，电子称为多数载流子（多子），空穴称为少数载流子（少子）. 在p型半导体中，空穴是多子，电子是少子. 在外界电场或光的作用下，电子浓度和空穴浓度将会偏离平衡态，例如，光电发射薄膜受到光的激发，电子逸出表面，薄膜中空穴浓度增加，这就是非平衡载流子. 非平衡载流子需要由相应的电子或空穴来补充才能恢复平衡，这就产生了非平衡载流子的复合与寿命问题. 金属与半导体接触产生的电场方向对载流子的补充时间响应会有影响.

4.2.2 Ag-Cs_2O 薄膜的能带结构

Ag-Cs_2O 纳米光电薄膜的结构是 Ag 纳米粒子埋藏于半导体介质 Cs_2O 中[3]. 图 4-7 是这种结构的示意图，在 Cs_2O 内部和表面都存在 Ag 纳米粒子.

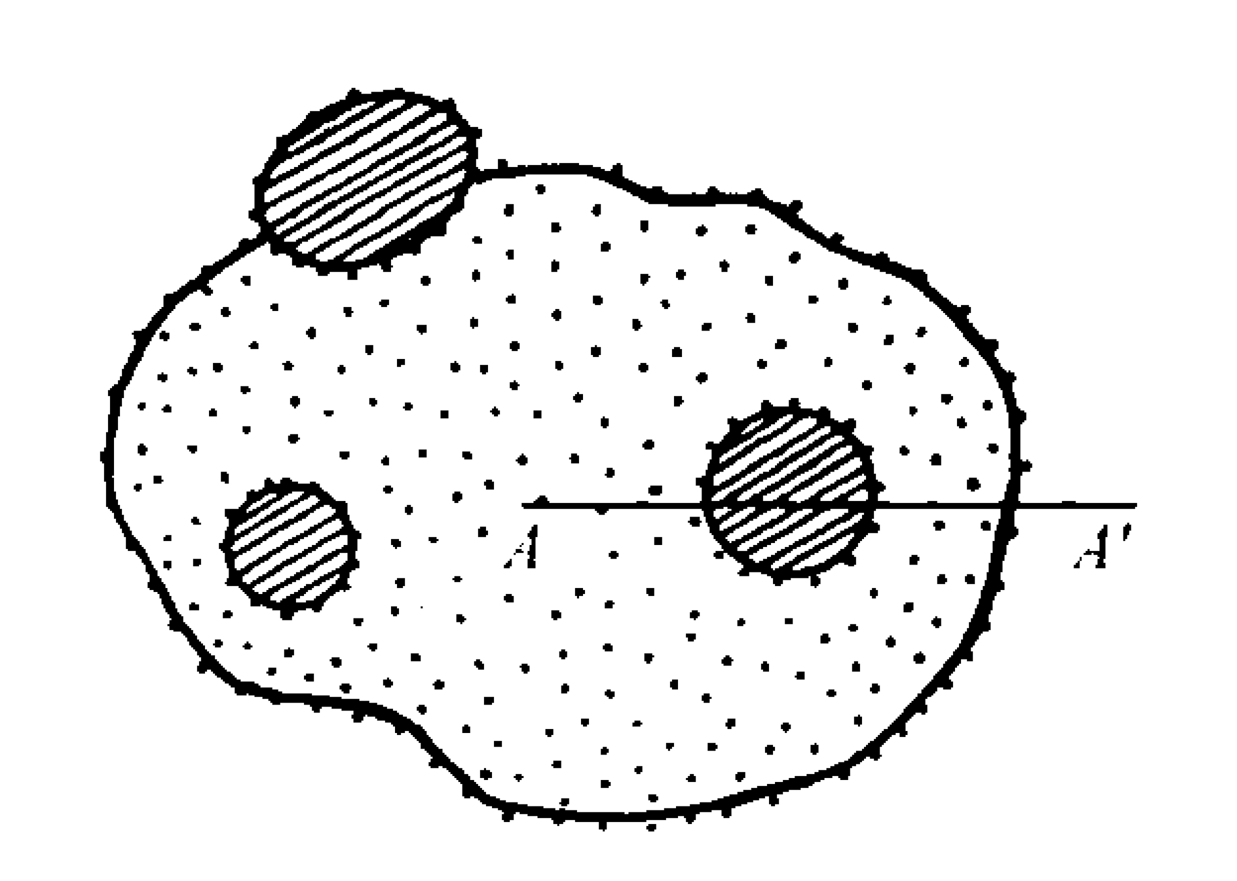


图 4-7 Ag-Cs_2O 薄膜粒子分布示意图

画面表示 Cs_2O 基质，斜线表示 Ag 粒子，小黑点表示杂质

Ag-Cs_2O 薄膜是金属与半导体相接触的体系. 两者接触前各自的能带图如图 4-8(a)所示，E_0 为真空能级，E_c 和 E_v 分别为半导体导带底和价带顶的能级. 当接触后，因为 Cs_2O 的逸出功小于 Ag 的逸出功，Cs_2O 中的电子进入 Ag 粒子，在 Ag 粒子的外围形成正空间电荷层（也称耗尽层），如图 4-8(b)所示. 达到平衡后，原来 Ag 的费米能级 E_{Fm} 与 Cs_2O 的费米能级 E_{Fs} 将一样高，记拉平后的费米能级为 E_F，Cs_2O 中空间电荷区的能带弯曲；Ag 粒子中的电子等效势垒高度是 E_τ，Cs_2O 起到了降低界面势垒的作用，如图 4-8(c)所示[4].

由于 Ag 粒子外围存在正的空间电荷区，当 Ag 粒子中的电子受到光的激发，就容易越过界面势垒进入 Cs_2O 层，成为 Cs_2O 导带中的电子；当它具有相应的动能时就可以逸出真空界面，成为发射的光电子[5]. Ag 纳米粒子的直径很小，仅几纳米，因此表面处的电场很强，而界面势垒区很窄，电子可以通过隧道效应穿过势垒. 由于纳米粒子的直径远小于电子的平均自由程，被激发的电子第一次碰壁不能穿过界面势垒，但它还有多次机会再碰壁去穿过界面势垒，因此光电子逸出 Ag 纳米

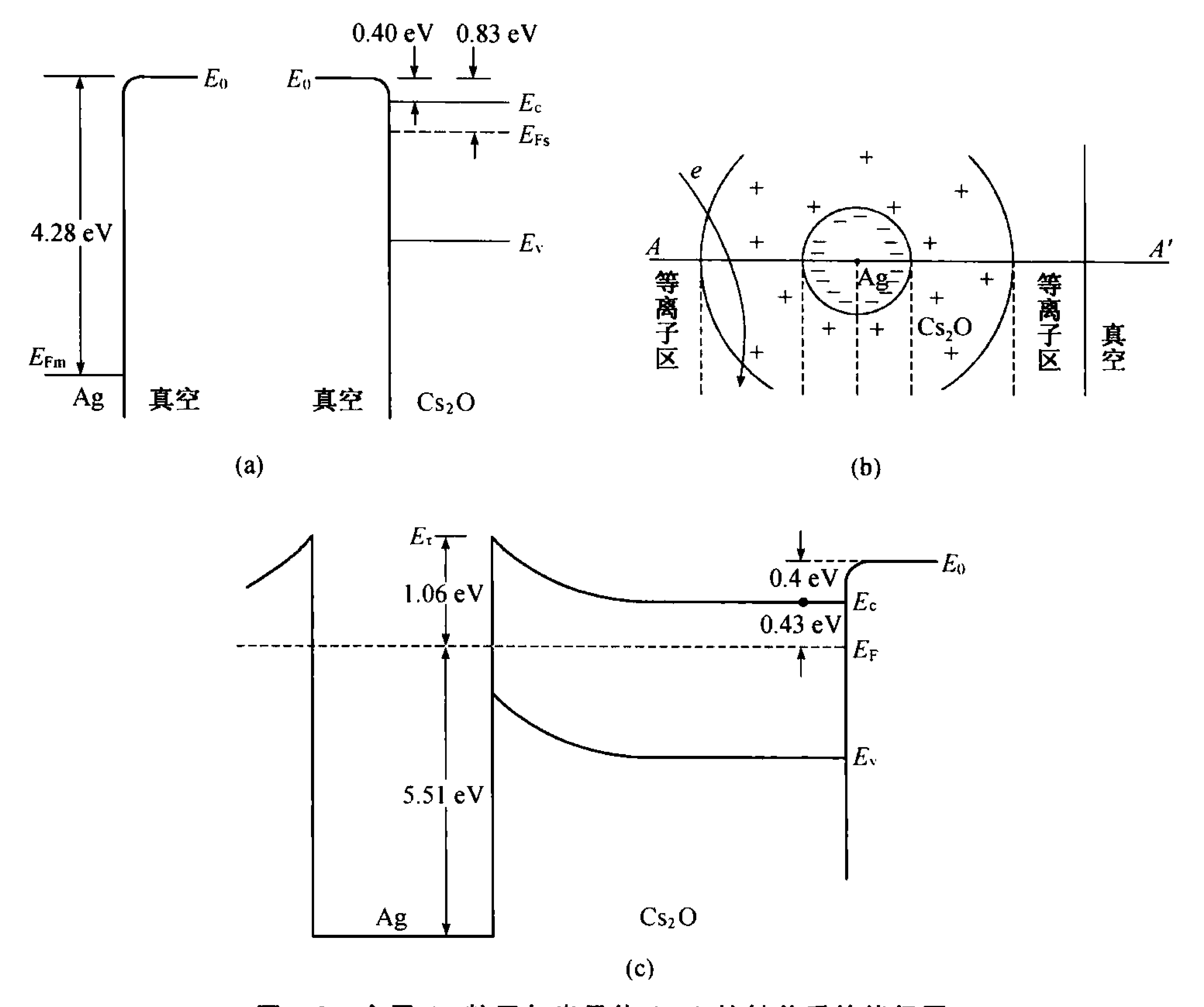


图 4-8 金属 Ag 粒子与半导体 Cs_2O 接触前后的能级图

(a) 接触前两者各自的能级；(b) 两者接触后形成的空间电荷区；

(c) 两者接触后薄膜沿 AA' 线的能级图

粒子有较高的概率.

4.2.3 Ag-BaO 薄膜的能带结构

Ag-BaO 薄膜与 Ag-Cs_2O 薄膜的结构类似，都是金属纳米粒子埋藏于半导体介质中构成的纳米光电功能薄膜[6]. 虽然在光电灵敏度方面这种薄膜不及 Ag-Cs_2O 薄膜，但它可以经历暴露大气的过程[7]，也可以承受较高温度(150 ℃)的工作环境，适于作为探测超短激光脉冲的光电功能薄膜.

Ag-BaO 薄膜的能带结构如图 4-9 所示[8]. 图中 E_0 表示真空能级，E_c 表示半导体 BaO 的导带底，E_v 表示 BaO 的价带顶，E_τ 表示 Ag 粒子中的电子等效势垒高度，E_F 表示拉平后的费米能级，Ag 粒子中电子的等效势垒高度是 $E_\tau - E_F = 1.7$ eV，薄膜热电子发射阈值取决于 $E_0 - E_F = 1.3$ eV，电子亲和势 $E_A = E_0 - E_c = 0.7$ eV.

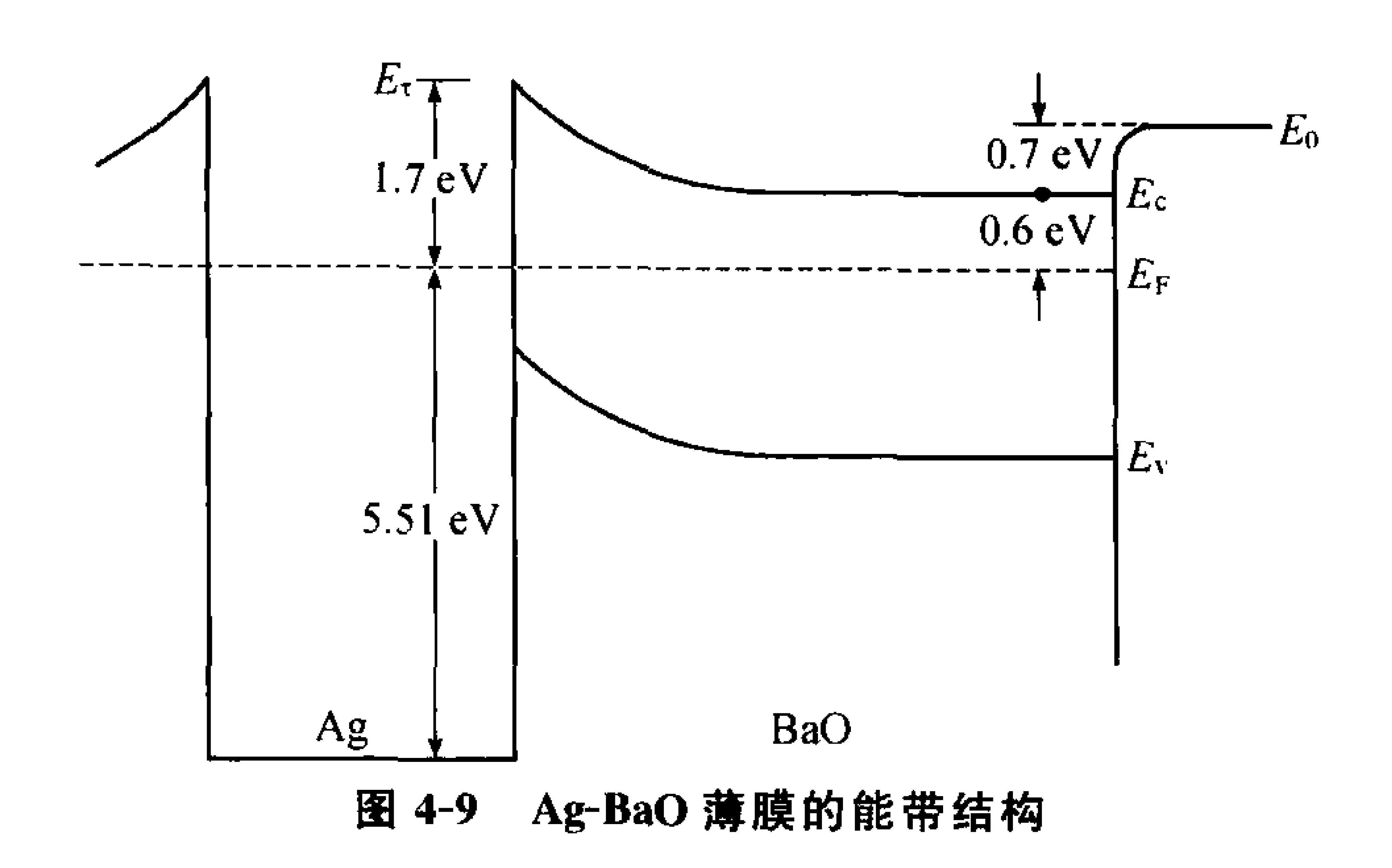


图 4-9 Ag-BaO 薄膜的能带结构

4.2.4 负电子亲和势

薄膜表面吸附外来原子时，可能改变薄膜表面势垒. 当半导体薄膜表面存在杂质原子时，对表面电子亲和势会产生影响，该杂质如果给出电子，则称为 n 型表面杂质，如果接收电子，则称为 p 型表面杂质.

p 型半导体薄膜表面存在 n 型表面杂质时，表面杂质原子给出电子而带正电，半导体薄膜接收电子而带负电. 这样，在半导体表面形成了空间电荷区，表面能带向下弯曲，薄膜材料表面的有效电子亲和势下降，如图 4-10(a)所示. 电子亲和势下降有利于电子逸出表面进入真空，即有利于光电发射. 实用的光电发射材料都是被设计为 p 型半导体介质薄膜表面加 n 型表面杂质(如 Cs,Rb,O 等). 如果 n 型半导体薄膜表面存在 p 型表面杂质，则表面能带向上弯曲，如图 4-10(b)所示.

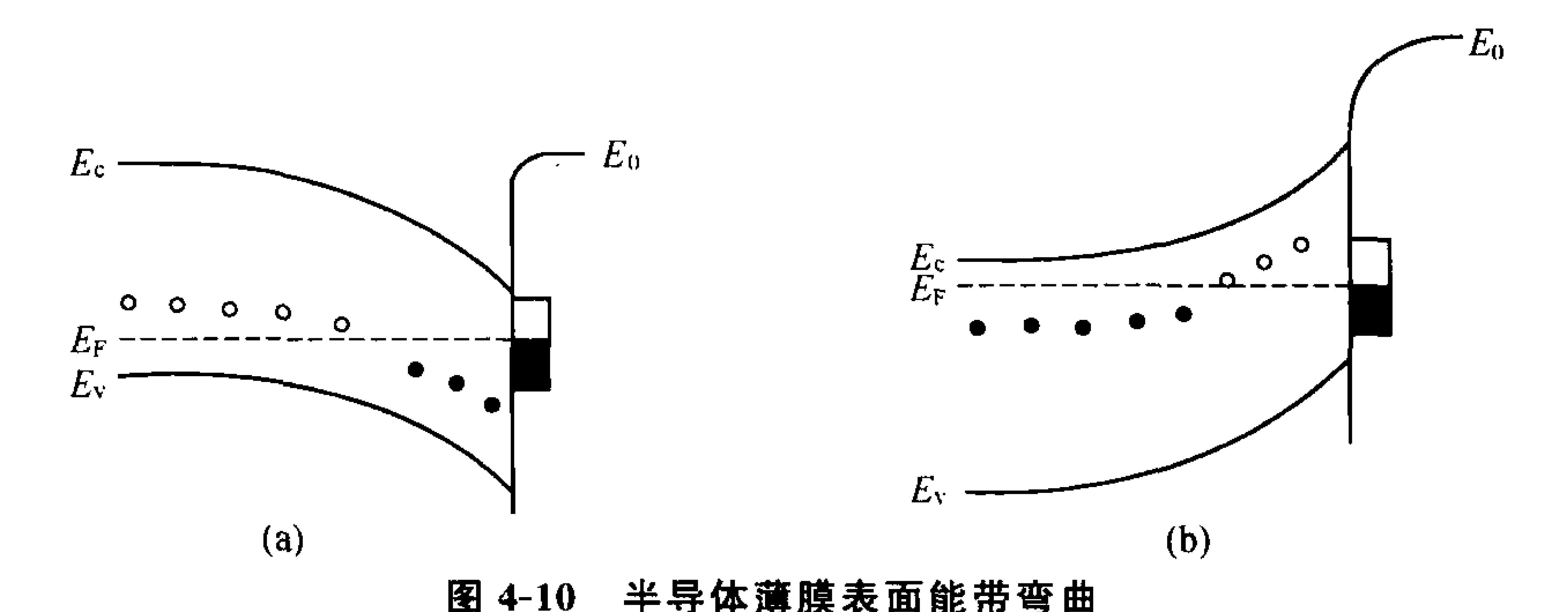


图 4-10 半导体薄膜表面能带弯曲

(a) p 型半导体薄膜表面存在 n 型表面杂质；(b) n 型半导体薄膜表面存在 p 型表面杂质

作为光电发射材料，希望它的表面能带弯曲区要窄，这样光电子更容易穿过这个区域从表面逸出. 若要近表面的能带弯曲区窄，就需要半导体材料内的表面层 p 型掺杂浓度大些，再加上 n 型表面杂质，有利于光电发射. Scheer 等[9]在 1965 年成功设计了 GaAs 负电子亲和势(NEA)光电材料，这种光电材料的积分灵敏度可超过 2000 μA/lm.

图 4-11 是 GaAs-Cs_2O 负电子亲和势光电发射薄膜的能带结构图. 在 p 型掺杂的Ⅲ-Ⅴ族材料 GaAs 表面制备一层 n 型的 Cs_2O,这个异质结使 GaAs 界面处能带向下弯曲. 再在 Cs_2O 表面制备单原子的 Cs 层,Cs 原子对 Cs_2O 来说又是提供电子的 n 型杂质,使 Cs_2O 与 Cs 的界面处能带再次向下弯曲,表面电子亲和势由于进一步下降,以至于它的高度低于 GaAs 的导带底,因此称为负电子亲和势. GaAs 中的电子受到光的激发很容易逸出进入真空,光电发射灵敏度大大提高. 图中,这种光电薄膜的有效电子亲和势 $E_A = E_0 - E_c = -0.5$ eV.

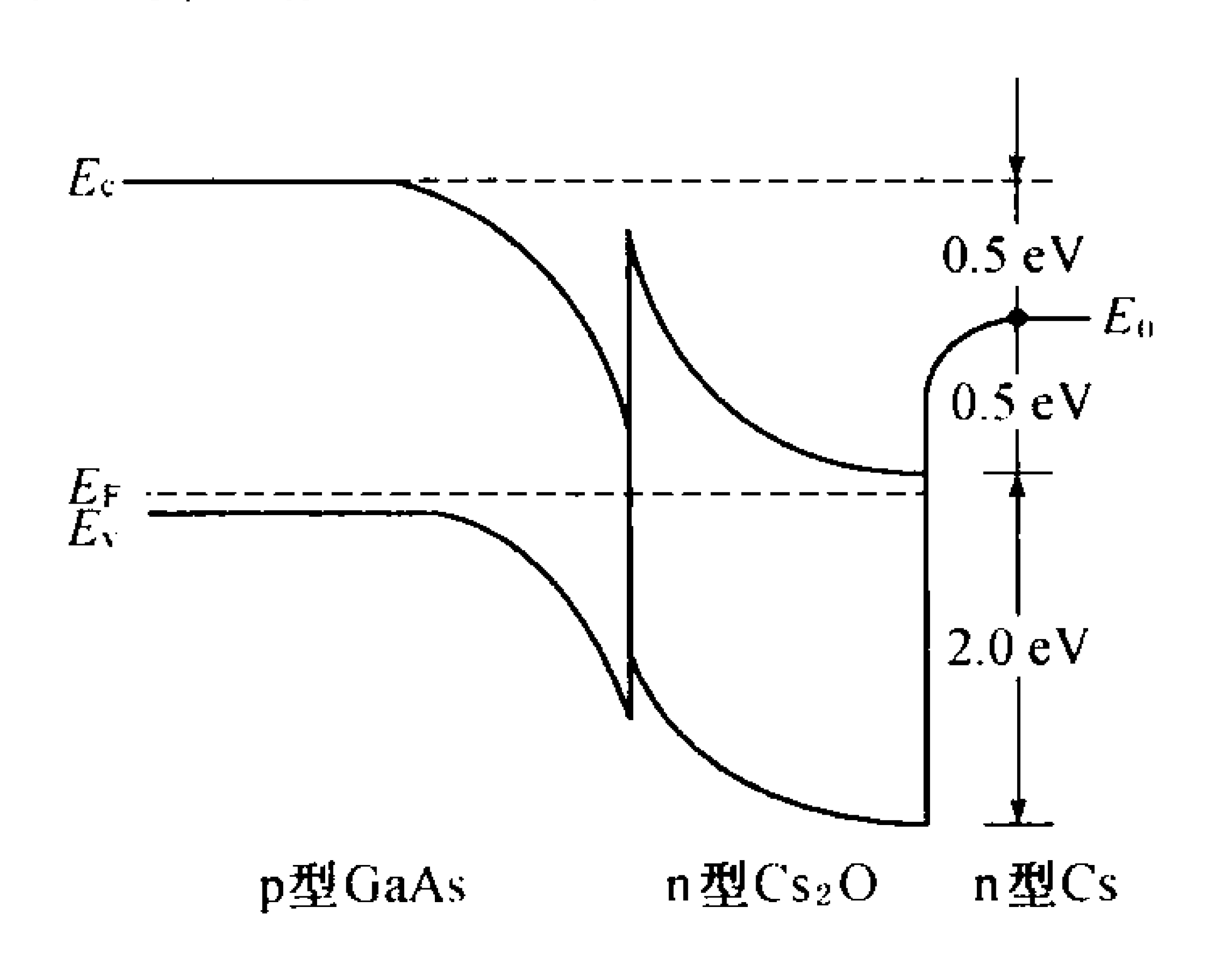


图 4-11 GaAs-Cs_2O 负电子亲和势薄膜的能带结构图

§4.3 超晶格薄膜的能带结构

超晶格薄膜在量子阱激光器、高效双极型晶体管(high-efficiency bipolar transistor,简称 HBT)、高电子迁移率晶体管(high electron migration transistor,简称 HEMT)等器件中表现出非常好的性能,受到人们的重视[10~12]. 同时,它的红外光电发射性能也表现出优越性能,有着很好的应用前景.

4.3.1 超晶格薄膜的特点

超晶格薄膜的结构(示意图参见图 1-8)及其能带特点是:

(1) 它是多层薄膜,一般在十层以上,有时多达几百层,多层薄膜的界面对薄膜性能有很大影响.

(2) 每层薄膜的厚度控制在 1～10 nm 之间,这个尺度大于自然晶格常数,但小于电子平均自由程和德拜(Debye)长度.

(3) 它是严格周期性多层薄膜,不同材料周期交叠,同种材料的薄膜厚度完全一致.

(4) 除了要求以上在结构方面的条件外,还必须使多层不同材料构造出周期势场. 在这个周期势场中,能带强烈弯曲成为势阱或势垒. 要满足这个条件,则需要

选用晶格常数相近而禁带宽度不同的半导体薄膜交替构成.

由能带理论知道,布里渊区的大小与材料的晶格周期性有密切的关系.若在多层生长的薄膜厚度方向引入一个周期厚度 d[d 大于该层材料的晶格常数 a,而小于电子的德布罗意(de-Broglie)波长],那么在多层的周期晶格势场上会再加上一个人为的一维周期势,电子的运动状态就会发生很大变化,厚度方向上原来边界为 π/a 的布里渊区会分裂成边界为 $k=\pi/d$ 的许多小布里渊区,原来抛物线形的能带会分裂为许多子能带,这就是布里渊区的折叠.图 4-12 中的实线表示许多子能带,虚线表示原来的抛物线形能带[13].

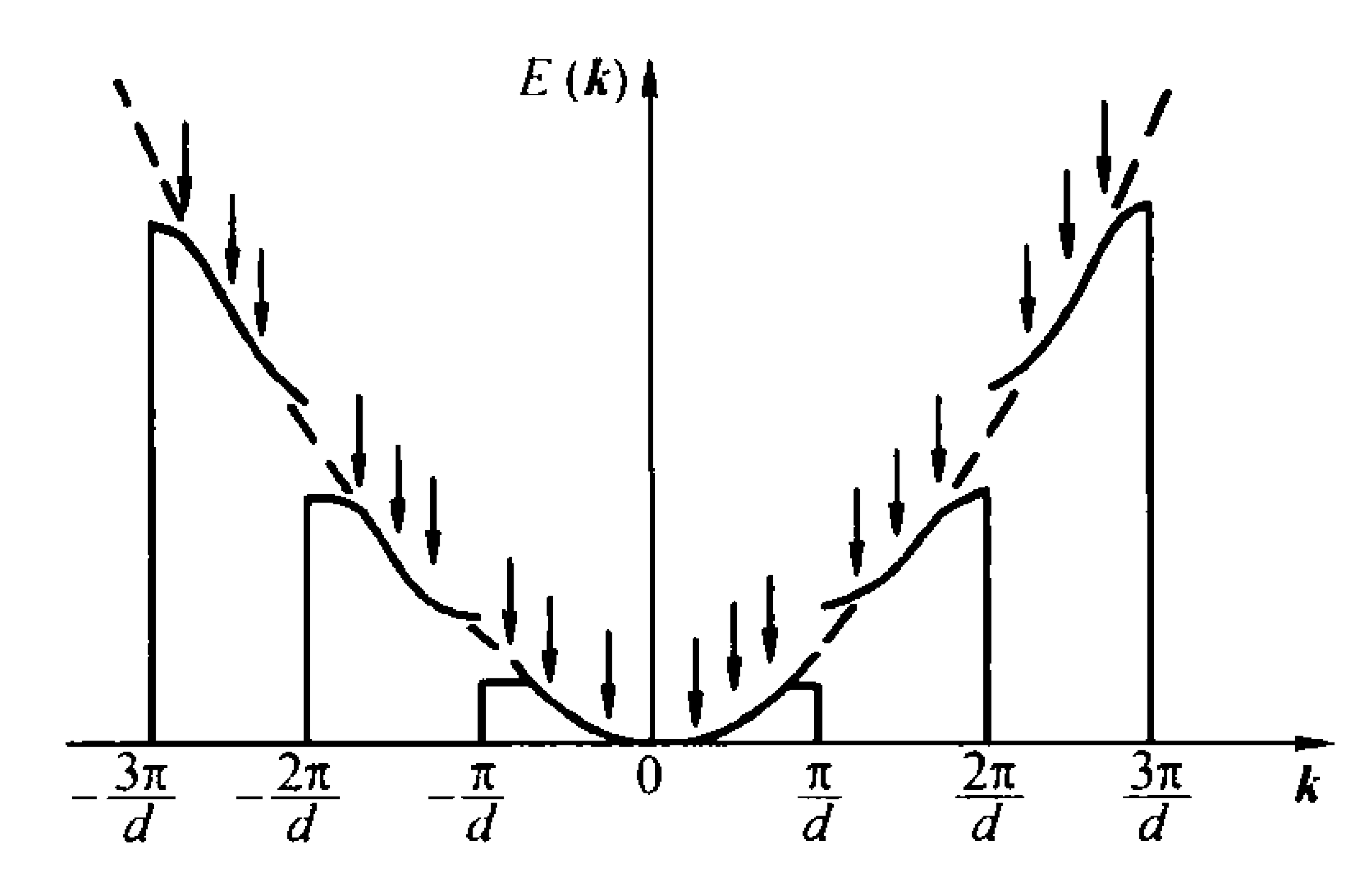


图 4-12 超晶格的微小布里渊区和子能带

子能带中的电子在这种周期势方向的外加电场作用下,容易通过 $E(\boldsymbol{k})$-$\boldsymbol{k}$ 曲线上的 $\frac{\partial^2 E}{\partial \boldsymbol{k}^2}=0$ 的点,从正加速区进入负加速区,而在宏观上表现为负阻效应.此外,电子还有可能到达微小布里渊区的边界而出现布洛赫振荡效应,其振荡频率可高达 10^{12} Hz.

4.3.2 GaAs-AlGaAs 超晶格薄膜的能带结构

在超晶格半导体薄膜中,电子在平行界面(即直角坐标系中的 Oxy 平面)内的运动不受影响,电子运动是准连续的,而电子在厚度方向(即 z 轴方向)的运动则受到界面势垒的限制,因此对给定的超晶格周期,某一能量的电子将具有隧穿概率.如果注入电子的能量正好和势场中的量子化能量相等,那么电子由于发生共振而可能通过隧道穿越势垒.这种特殊的电子迁移性质,首先是由量子力学计算预言的,后来被实验所证实[14].

GaAs-AlGaAs 体系是一种超晶格薄膜类型,GaAs 薄膜层与 AlGaAs 层交替生长,AlGaAs 的禁带宽度 E_{g2} 大于 GaAs 的禁带宽度 E_{g1}.在 E-$\boldsymbol{k}$ 空间,超晶格周期是叠加在自然晶格周期上的,它使能带进一步分裂,形成量子化状态的子能带:在 GaAs 层的导带中分裂出子能带 E_1,E_2 等,价带中分裂出 H_1,H_2 等,在 H_1,H_2 中又会出现精细结构;超晶格的带隙为 $E_0=E_1-H_1$.GaAs 层的导带底边低于

AlGaAs 层，而价带顶边高于 AlGaAs 层，如图 4-13 所示.

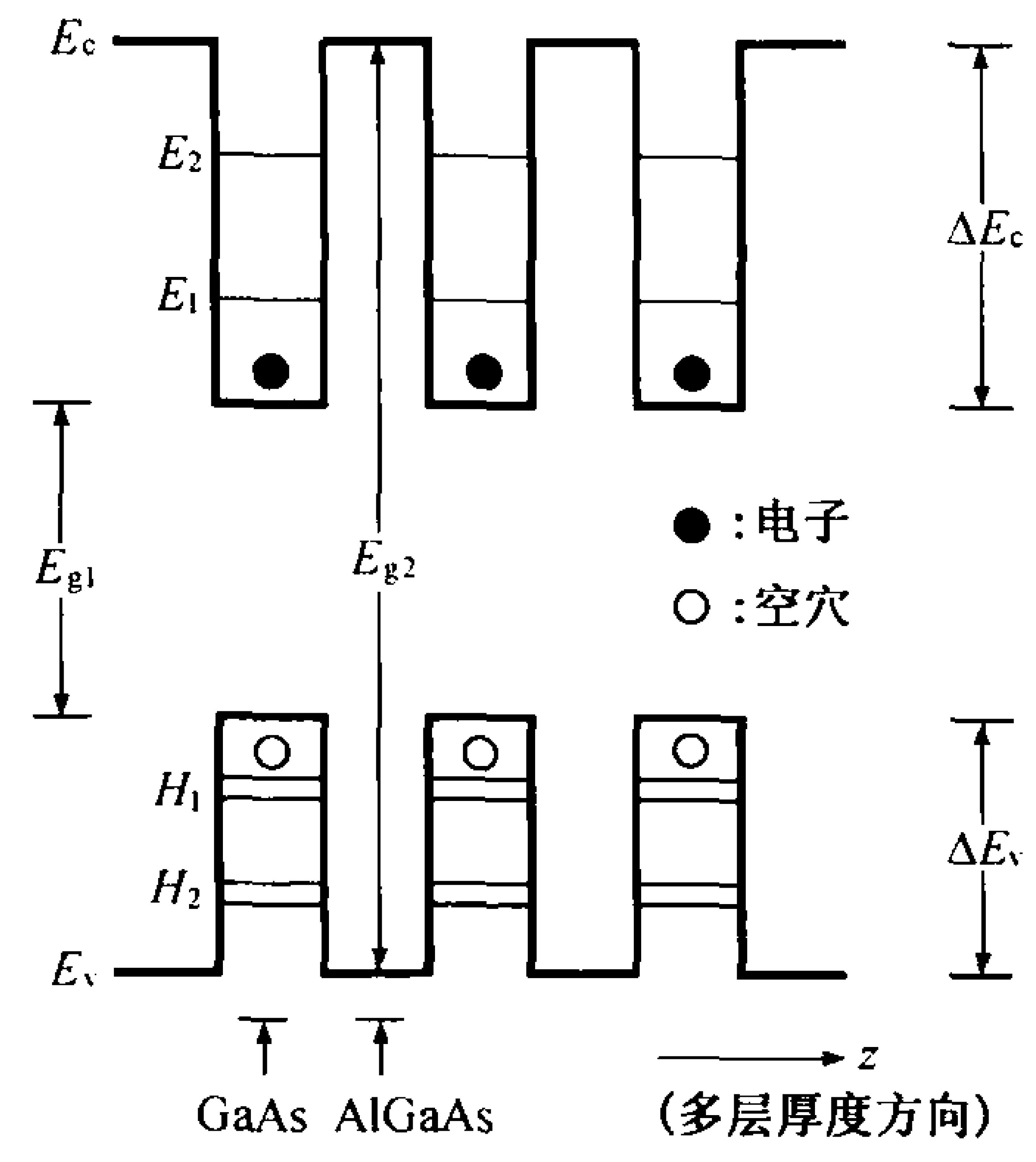


图 4-13 GaAs-AlGaAs 超晶格薄膜的能带图

实心圆点表示电子，空心圆圈表示空穴

这样，电子被限定在 GaAs 层的导带，空穴被限定在 GaAs 层的价带，即超晶格薄膜中的电子和空穴都被束缚在 GaAs 层中，成为电子和空穴的势阱.

4.3.3 InAs-GaSb 超晶格薄膜的能带结构

InAs-GaSb 体系属于另一种超晶格薄膜类型. InAs 层的导带底边位于比 GaSb 层的价带顶边还低的能级，如图 4-14 所示. 于是 InAs 层成为电子的势阱，而 GaSb 层成为空穴的势阱，它们在空间上是分开的；但光子吸收仍是可能的，因为电子和空穴波函数稍有重叠.

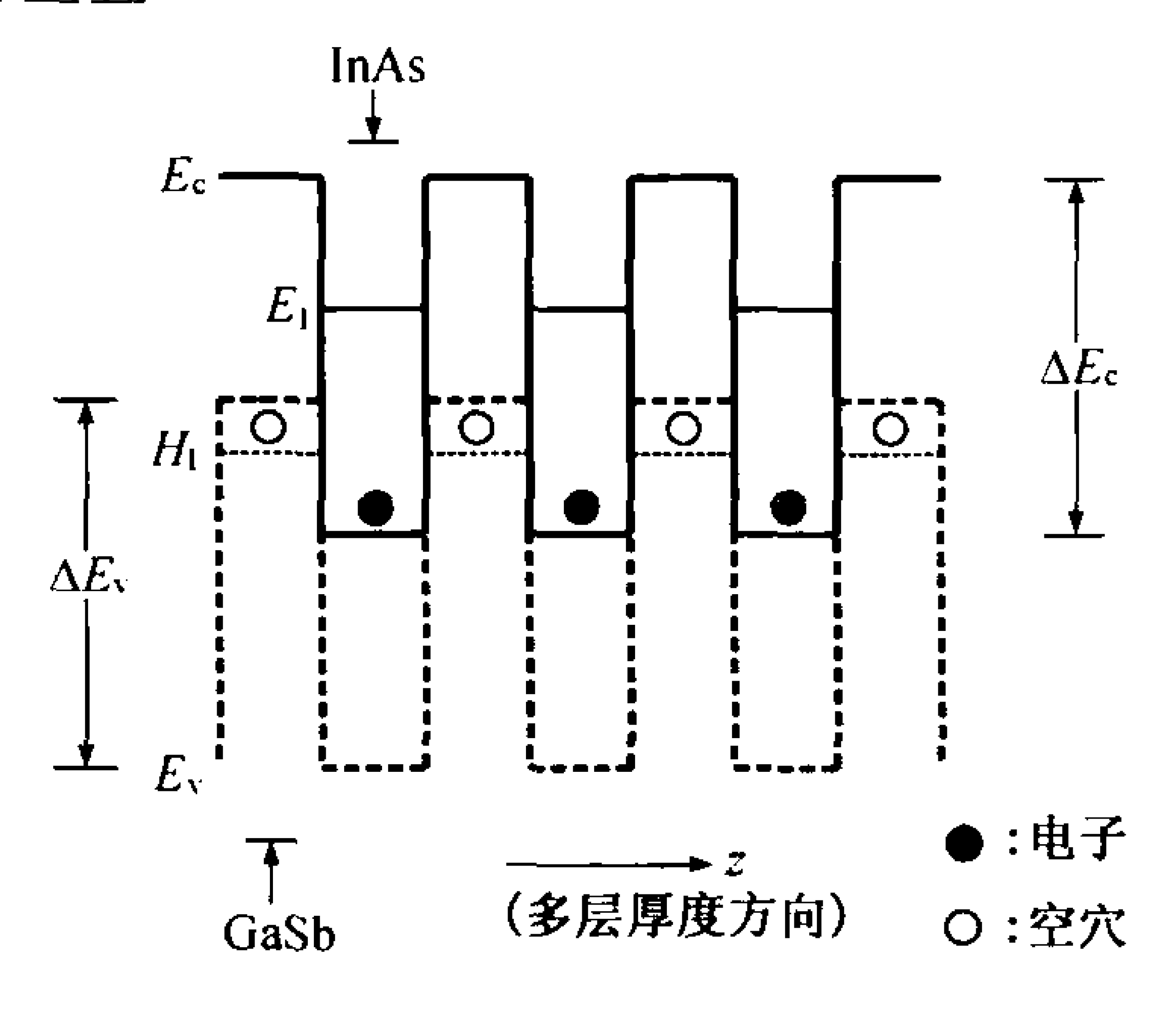


图 4-14 InAs-GaSb 超晶格薄膜的能带图

§4.4 薄膜电学特性测量方法

纳米薄膜的电学特性由电子在薄膜中的输运情况决定. 与同种块体材料相比，它主要有两个不同的特点：一是薄膜中的电子容易受到电场、热、光子等的激发而逸出表面，产生电子发射，例如光电子发射、外电场作用下的外场致发射、内电场作用下的隧道发射等；二是薄膜的厚度与电子运动平均自由程可比拟时，薄膜的表面和界面将影响电子运动. 若薄膜厚度很薄，限定了电子平均自由程有效值，这就是薄膜几何结构所产生的导电特性尺寸效应.

薄膜的电学性能测量与普通导线有很大不同，前者是平面，后者是线. 对于面电阻的测量往往用方块电阻（1 cm^2 薄膜平面上的电阻）来表征. 方块电阻测量法是：先在 1 cm^2 平面的正方形对边制作电极，如图 4-15(a)所示，然后测电流-电压（I-V）曲线，计算得到方块电阻. 狭缝测量法是另一简易的方法：先在薄膜平面的某部位制备电极，使两个正、负电极间隙很小（如 1 mm），正、负电极的宽度有 5 mm 以上，把电子输运限定在狭缝内，如图 4-15(b)所示，再将这样测到的电阻折算到方块电阻.

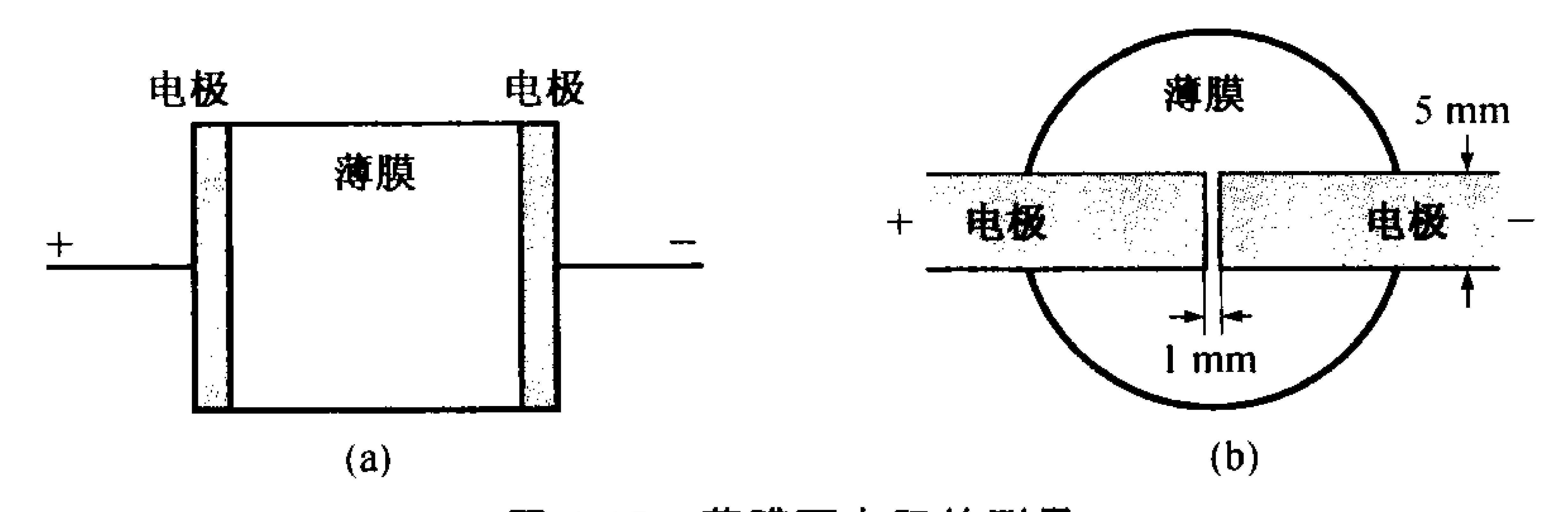


图 4-15 薄膜面电阻的测量

(a) 方块电阻测量法；(b) 狭缝测量法

测量薄膜厚度方向的电学性能，应该在薄膜的上、下表面之间制备电极. 为了避免上、下两个电极引出线间的短路，最好把上、下表面的电极从不同方位引出. 引出线不能简单地用鳄鱼夹之类的物品作为接触物，因为鳄鱼夹的接触点很小，压强太大会引起薄膜自身厚度方向形变，甚至被压穿而造成短路，应采用蒸镀方法来制备电极，如图 4-16 所示.

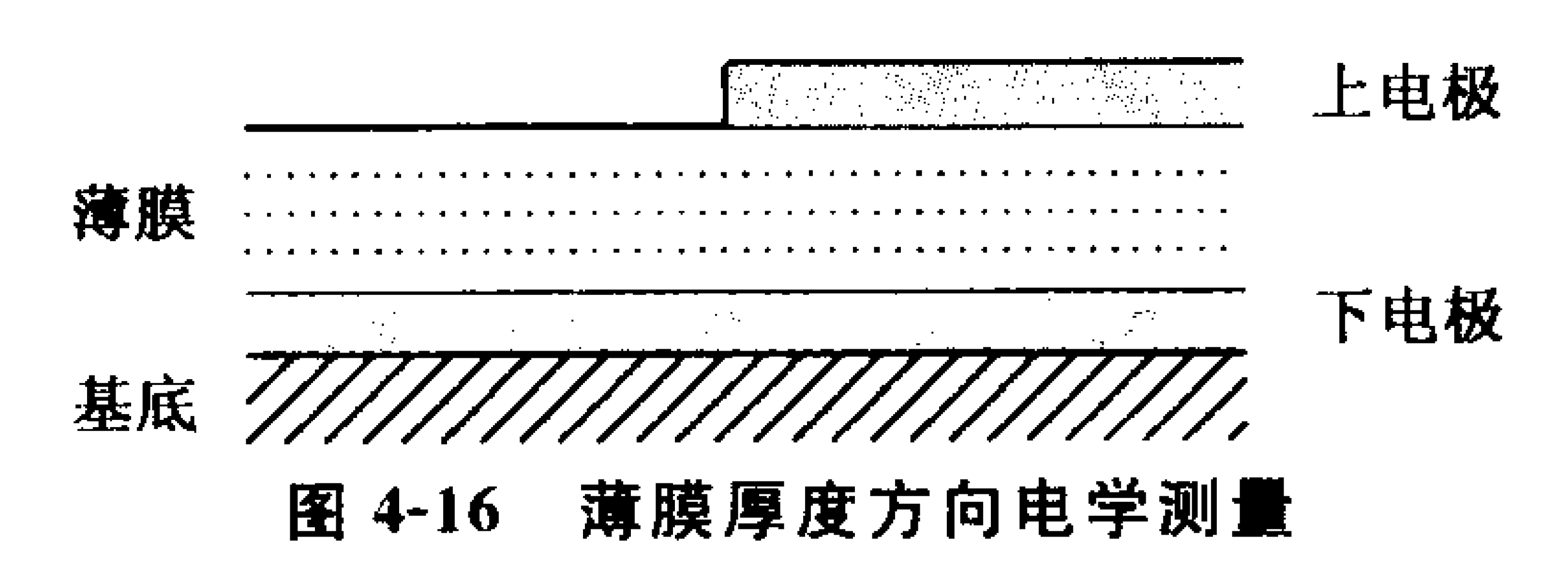


图 4-16 薄膜厚度方向电学测量

若测量隧道电流，不论是薄膜的平面方向还是厚度方向，只要存在隧道势垒即可. 如图 4-17 所示，图中两电极间有由不直接导通的金属纳米粒子所形成的势垒，

加上适当的电压，就可产生隧道电流.

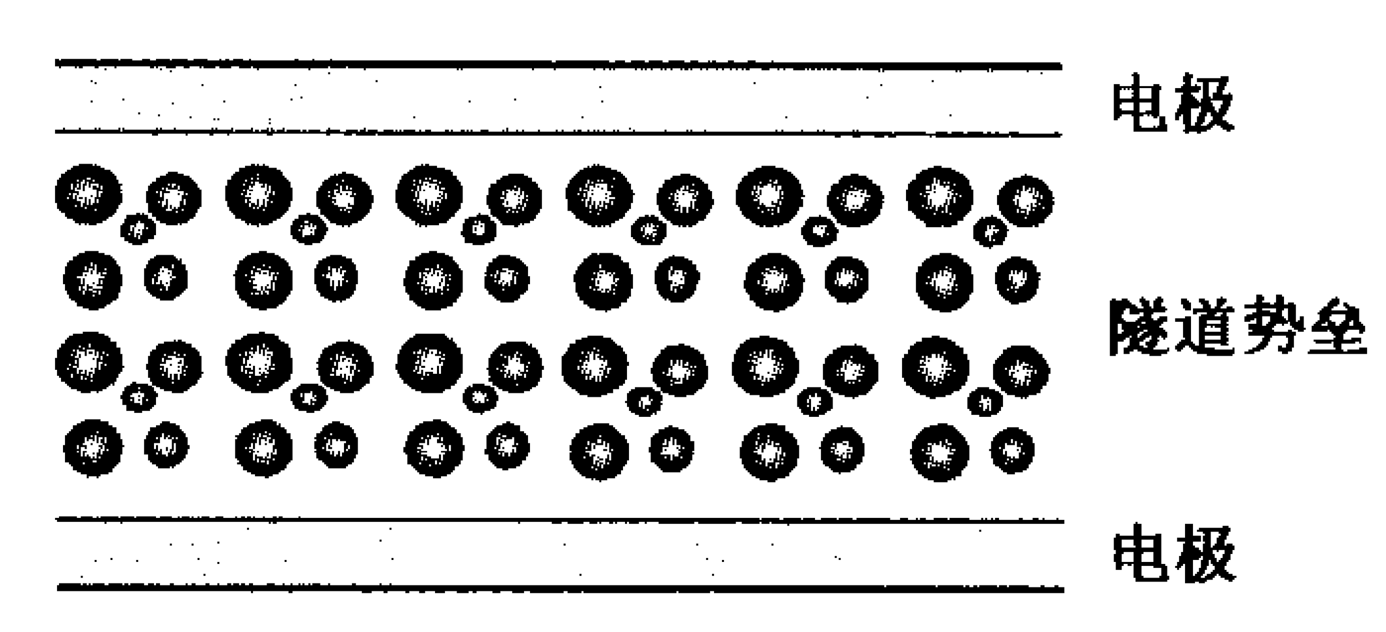


图 4-17　薄膜隧道电流的测量

测量薄膜的电学性能需要注意以下问题：

(1) 施加的电压不能太高，防止产生击穿；同时在电路中应加入保护电阻或保护装置.

(2) 电极应与薄膜有良好的欧姆接触，不同的薄膜材料需选用不同的电极材料.

(3) 电极的引出线不应破坏薄膜本身的结构.

(4) 由于薄膜很薄，本身不能自持，需要有基底材料支撑它；基底材料的电学性能可能会影响薄膜的电学性能测量，所以要求基底的影响越小越好，必要时，在实验数据的处理中要扣除这种影响所造成的误差.

§4.5　导电特性曲线的回路效应

在测量由金属纳米粒子与半导体介质构成的复合介质薄膜的电学特性时，薄膜存在以下三种状态导电：

(1) 半导体状态导电. 半导体介质和埋藏于其中的金属纳米粒子都起导电作用，以前者为主，但金属纳米粒子的导电也不应忽略. 此时金属纳米粒子产生的导电由两部分组成：一是金属纳米粒子中电子被热激发到周围半导体的导带，产生电子导电；二是电子在金属纳米粒子之间隧道穿透导电.

(2) 金属纳米粒子构成的迷津结构状态导电. 当金属纳米粒子在复合介质薄膜中的体积分数增大到一定程度后，金属纳米粒子间形成迷津通道结构，电子在这些金属纳米粒子的迷津通道中输运，导通状况比半导体状况好得多，但电子的平均自由程受迷津结构限制而小于同种块体金属，此时的电导率小于块体金属的电导率. 不过，它的电阻温度系数属于正温度系数，与同种块体金属的一样.

(3) 过渡状态导电. 当金属纳米粒子在复合介质薄膜中的体积分数处于临界成分时，薄膜的电阻温度系数在零值附近，这时的导电特性既不同于金属状态也不同于半导体状态，称为过渡状态导电.

以上的导电性能可能表现为电流与电压关系曲线的非线性变化.

通常，材料的电流-电压特性曲线表现为在电压上升或下降过程中同一电压对

应同一电流，但金属纳米粒子与半导体构成的复合介质薄膜有时并不遵从这一规律，表现出回路效应. 例如 Ag-Cs_2O 薄膜在无光照情况下的电流-电压关系曲线呈现出多样性和复杂性[15]，如图 4-18 所示.

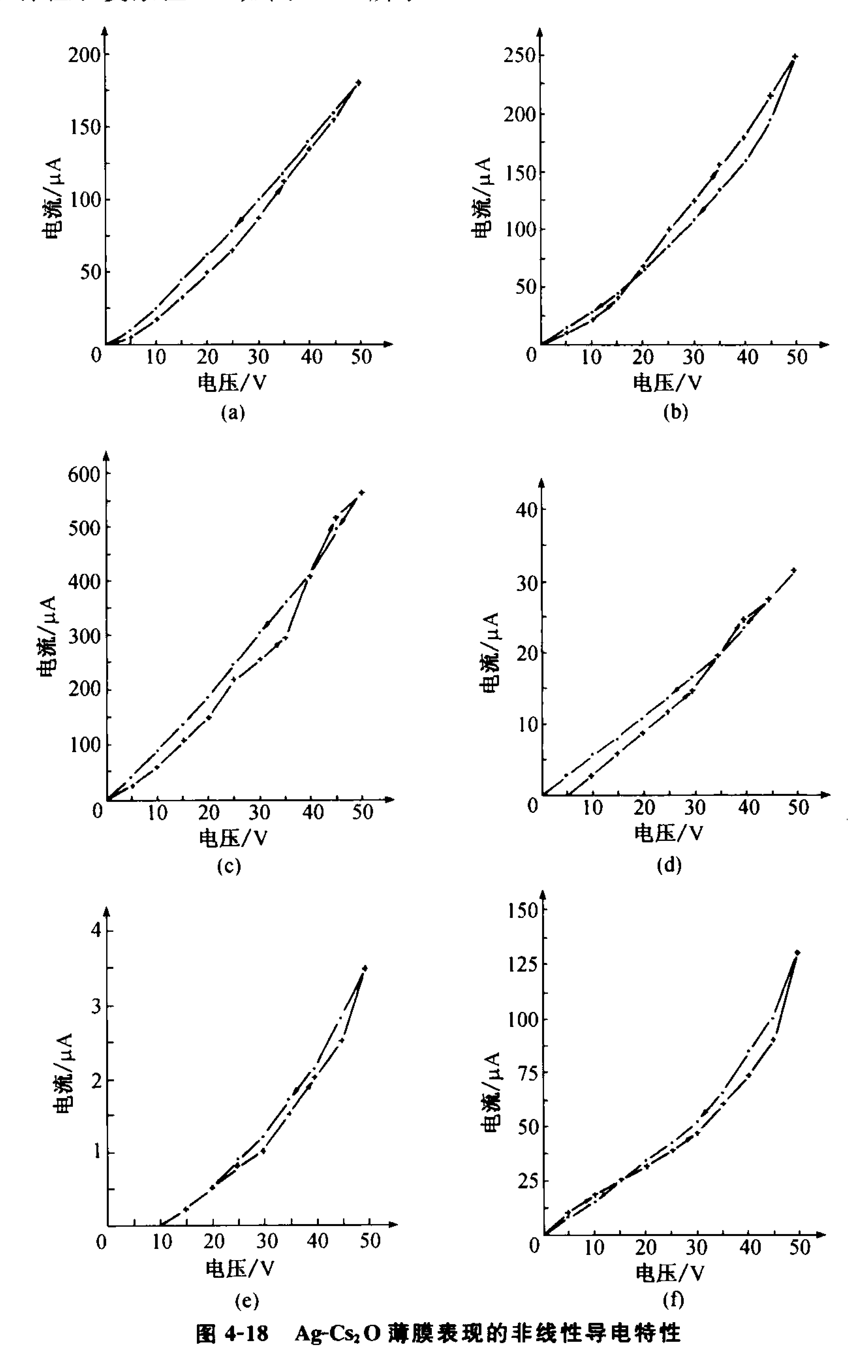


图 4-18 Ag-Cs_2O 薄膜表现的非线性导电特性

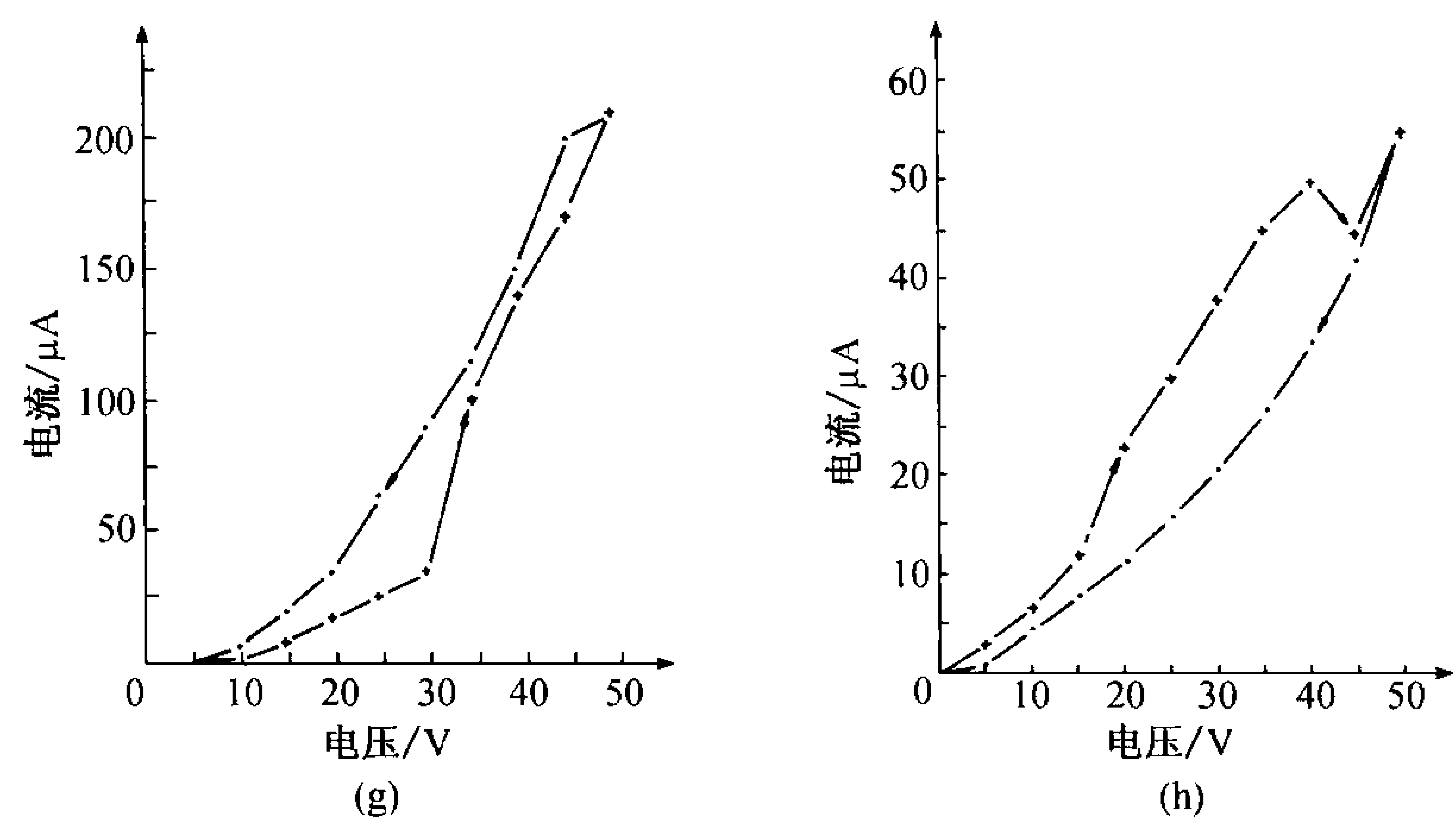


图 4-18　Ag-Cs_2O 薄膜表现的非线性导电特性(续)

表现出的主要特点有：

(1) 当电压从上升到下降时，电流并不沿原来上升的路径下降.

(2) 电流的下降曲线可以在上升曲线的上面，如图 4-18(a)和(g)；也可以在上升曲线的下面，如图 4-18(h).

(3) 电流下降曲线可以与上升曲线交叉，如图 4-18(b)，(c)，(d)和(f)；也可以不交叉，如图 4-18(a)，(g)和(h).

(4) 电流下降曲线可能在某一区段与上升曲线重合，如图 4-18(e)和(f).

(5) 电流上升曲线往往跳动，如图 4-18(g)和(h)；而下降曲线跳动较少.

目前，对复合介质薄膜电流-电压关系曲线的回路效应没有统一的解释，不同的材料、不同的电压范围、不同的薄膜制备工艺，都可能产生不同的回路效应，对此大致有以下几种解释[16]：

(1) 焦耳热的影响. 由于薄膜横向导电产生焦耳热，从而增加了晶格点阵的振动，使薄膜中某些原来连通的通路被“烧断”，薄膜电阻增加[17].

(2) 在外场作用下，薄膜内粒子分布不均匀，造成电场强度不均匀，从而引起薄膜各部分导电状态改变[18].

(3) 薄膜中有离子移动.

(4) 薄膜中存在空间电荷区. 在外场作用下，空间电荷分布发生变化，从而改变了薄膜导电状况.

(5) 薄膜材料的电子态中的悬挂键被填充与否，会改变能态分布状况，使导电发生变化.

以上每一种解释往往能说明某个实验现象，却说明不了另一个实验现象，甚至会产生矛盾，所以，还有很多理论研究等待我们去做.

参考文献

[1] 黄昆，韩汝琦. 固体物理学. 北京：高等教育出版社，1990
[2] 薛增泉，吴全德. 薄膜物理. 北京：电子工业出版社，1991
[3] 吴全德. 物理学报，1979，28：553
[4] 吴全德. 物理学报，1979，28：599
[5] 吴全德. 物理学报，1979，28：608
[6] 张旭，薛增泉，吴全德. 物理学报，1988，37：924
[7] 吴锦雷，刘惟敏，吴全德等. 科学通报，1993，38(3)：210
[8] Wu J L, Zhang X, Xue Z Q, et al. Surf. Rev. Lett., 1996, 3(1): 1077
[9] Scheer J J, Van Laar J. Solid State Comm., 1965, 3: 189
[10] Tsang W T. J Quantum Electron IEEE, 1984, 20: 1119
[11] Esaki L. J Quantum Electron IEEE, 1986, 22: 1611
[12] Miller D A B, Chemla D S, Schmitt R S. Phys. Rev. B, 1986, 33(10): 6976
[13] 陈光华，邓金祥. 新型电子薄膜材料. 北京：化学工业出版社，2002
[14] Esaki L, Chang L L. Thin Solid Films, 1976, 36: 285
[15] 吴锦雷，吴全德. 无线电电子学汇刊，1983，2：29
[16] 刘惟敏，薛增泉 吴锦雷等. 无线电电子学汇刊，1982，3：19
[17] Borziak P, et al. Proc. 7th Inter. Vacuum Congress & 3rd Inter. Conf. Solid Surface, Austria: Vienna, 1977, p. 2083
[18] Christy R W, et al. J. Non-Crystalline Solids, 1975, 17: 407

第五章　纳米光电薄膜的光学特性

§5.1　纳米粒子的光吸收

5.1.1　金属纳米粒子的光吸收

最通常的光学特性是材料对光的吸收、反射等性能. 光学的最初形成，是试图回答人为什么能够看见周围物体这样一个问题. 例如，古希腊的一些哲学家认为，眼睛之所以能识别物体，在某种程度上类似于手对物体的触摸，按照他们的观点，从人的眼睛向被观察的物体伸展着某些好像"触须"的东西. 看来，这种观念是一切先天意识所常有的，像"视线探索"、"眼光透过"这类流行的比喻，就可以说明这一点. 但同样是在古希腊，也曾有这样的见解：光是从物体发出的，某些物体在一定条件下是光源，它们发出的光射入我们眼睛而引起视觉；另一些物体则是靠捕捉光或改变光的传播方向(反射、散射)才成为可见的. 于是，"光"这个字就用来表示发生于我们周围的那种客观现象. 后来，物理学推广了这个概念，光学问题涉及光的波动、吸收、反射、折射、辐射、衍射、干涉、偏振以及光的微粒性等.

生活中的光指可见光，可见光的波长在 400～760 nm 范围. 在这个波长范围内，不同波长的光呈现不同的颜色，如表 5-1 所示. 波长范围为 400～430 nm 的光呈紫色，430～450 nm 的呈蓝色，450～500 nm 的呈青色，500～550 nm 的呈绿色，550～600 nm 的呈黄色，600～650 nm 的呈橙色，650～760 nm 的呈红色. 波长小于 400 nm 的光称为紫外光，大于 760 nm 的光称为红外光. 波长单一的光称为单色光，白光由各种波长的光混合而成.

表 5-1　光的颜色与光波长

波长/nm	视觉颜色	波长/nm	视觉颜色
＜400	不可见	550～600	黄色
400～430	紫色	600～650	橙色
430～450	蓝色	650～760	红色
450～500	青色	＞760	不可见
500～550	绿色		

当光照射物质时，或多或少地会被吸收. 光的被吸收通常带有波长选择性，即不

同波长的光被吸收程度不同.因为波长决定着颜色，一般说来，在物质内，不同颜色的光被吸收的量也不同.对可见光所有波长都很少吸收的物体就是无色透明体，例如厚度为 1 cm 的玻璃，对可见光只吸收约 1%(但普通玻璃对紫外线却有较大的吸收).若一个透光体在可见光范围内表现出选择性吸收时，则呈现为有色透过体，例如，对红光吸收得很少而对绿光、蓝光及紫光吸收得很多的玻璃，若将白光照射在这种玻璃上，白光中波长较短的光线都被吸收，则只有波长较长的光才能透过而引起红色的视觉；当用绿光或蓝光照射这种玻璃时，玻璃呈现"黑色"，因为它吸收了这些光线.

人眼对不同波长的光敏感性不同：在观察黄色和绿色光时，敏感性最好；对红色和蓝色光的敏感性差；而对紫外光和红外光，人眼视而不见，完全没有敏感性.白天的日光由各种波长的光线组成，人眼对它的感觉是白色的，如果光线很弱，人眼的感觉是灰色的.白天，人眼的视觉敏感性强；黑夜，人眼对暗适应后，即眼睛瞳孔放大后，相对视觉敏感性曲线向短波的方向偏移，而对红光的敏感性降低，红色的物体往往被看成黑色.

大块金属具有不同颜色的光泽，这表明它们对可见光范围的各种波长的反射和吸收能力不同.而当粒子的尺寸减小到纳米数量级时，粒子的颜色要发生变化.金属纳米粒子对可见光的反射率很低，虽然 Au 块体的颜色是金黄色，Ag 块体的是银白色，但是它们以纳米微粒形式存在时，都呈现相同的灰黑色.Au 纳米粒子的反射率小于 8%，Pt 纳米粒子的反射率仅为 4%，这种低反射率、强吸收率导致对金属纳米粒子的视觉观感都是灰黑色的.一般地，金属纳米微粒对光的反射率低于 10%.

5.1.2 纳米粒子分散系的丁铎尔效应

纳米粒子分散于溶胶介质中形成分散物系(溶胶)，这时纳米粒子又称为胶体粒子或分散相.由于溶胶中胶体的高分散性和不均匀性使得分散物系具有特殊的光学特征，例如，让一束聚集的光线通过这种分散物系，在入射光的垂直方向可看到一个发光的圆锥体，如图 5-1 所示.这种现象是在 1869 年由英国物理学家丁铎尔(Tyndal)发现，称为丁铎尔效应，这个圆锥称为丁铎尔圆锥.

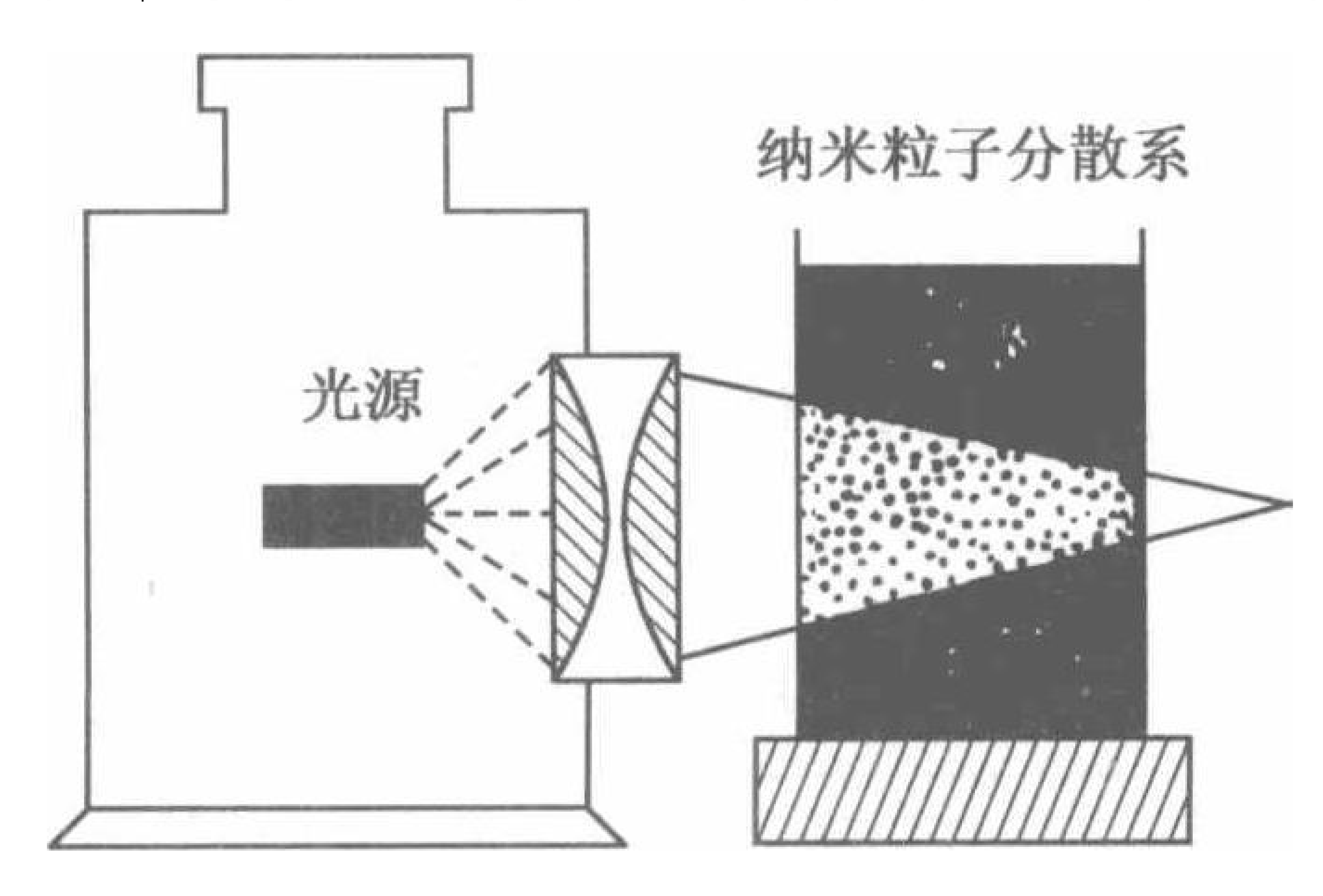


图 5-1 纳米粒子分散系的丁铎尔效应

丁铎尔效应与分散粒子的大小及入射光的波长有关,当分散粒子的直径(简称粒径)大于入射光波长时,光入射到粒子上就被反射;如果粒径小于入射光的波长,光可以绕过粒子而向各方向传播,发生散射(这里的散射光也被称做乳光). 由于纳米粒子直径比可见光的波长要小得多,所以丁铎尔效应中的纳米粒子分散系以散射为主. 它具有以下特点[1]:

(1) 散射光强度(即乳光强度)与粒子的体积平方成正比. 对分子溶液而言,因分子体积太小,虽有乳光,但很微弱. 若悬浮体的粒子直径大于可见光波长,则没有乳光,只有反射光. 只有纳米粒子形成的溶胶才能产生丁铎尔效应.

(2) 散射光强度与入射光波长的 4 次方成反比. 入射光的波长越短,散射越强. 如果照射在溶胶上的是白光,则其中蓝光与紫光的散射较强,所以侧面的散射光呈现淡蓝色,而正面的透射光呈现橙红色.

(3) 分散相与分散介质的折射率相差越大,粒子的散射光越强. 对分散相和介质间没有亲和力或只有很弱亲和力的溶胶而言,由于分散相与分散介质间有明显界限,两者折射率相差很大,故散射光很强,丁铎尔效应很明显.

(4) 散射光的强度与单位体积内胶体粒子数成正比.

5.1.3 蓝移和红移现象

与同种大块材料相比,纳米粒子的光吸收谱有时蓝移,有时红移. 蓝移和红移是指一种材料不同形态的光吸收谱峰所处位置(简称峰位)的变化,以同种通常块体形态为基准,另一种形态的光吸收峰位向短波方向移动称为蓝移,向长波方向移动称为红移.

光表现有波动性,也表现有粒子性. 1900 年普朗克首先提出了一个假说:光是一份一份发射出的,每一份的能量等于 $h\nu$,这里的 ν 是光波的频率,h 是常数(后来称为普朗克常量,$h=6.626\times10^{-34}$ J · s). 1905 年爱因斯坦提出光电发射理论,假设光以 $E=h\nu$ 的能量份额被物质吸收,光电现象的各种基本规律都得到了解释. 具有这样能量份额的光就是光线中的最小单位,称为光子. 光子能量 E 与光波长 λ 的关系如下:

$$E = h\nu = hc/\lambda = 1239.84/\lambda, \qquad (5\text{-}1)$$

式中 c 是光在真空中传播的速度($c=2.998\times10^{10}$ cm/s),λ 的单位是 nm,E 的单位是 eV. 由式(5-1)可以计算光波长与光子能量的对应数值,列于表 5-2. 不同波长的光子具有不同的能量,在可见光波段,紫光的光子能量大(2.9~3.1 eV),而红光的光子能量小(1.6~1.9 eV).

表 5-2 光波长与光子能量的对应数值

λ/nm	300	400	450	500	550	600	650	700	760	1000
E/eV	4.13	3.10	2.75	2.48	2.25	2.07	1.91	1.77	1.63	1.24

光照射到物质时有些光被吸收了，这时被吸收的光子能量传递给了物质，物质中的原子、电子接收了这些能量会产生运动；电子还可能从一种能量状态被激发到高一级的能量状态. 光与物质的相互作用经常表现为光子与电子之间的能量交换.

SiC 纳米粒子的红外光吸收波长是 12 285 nm，它比块体 SiC 的吸收峰波长 12 594 nm 蓝移了 309 nm.

图 5-2 给出了 CdS 纳米粒子在不同尺寸下的光吸收谱[2]. 随着粒子平均直径由 6 nm 变化到 1 nm，吸收谱曲线由Ⅳ变化到Ⅰ，吸收谱明显蓝移.

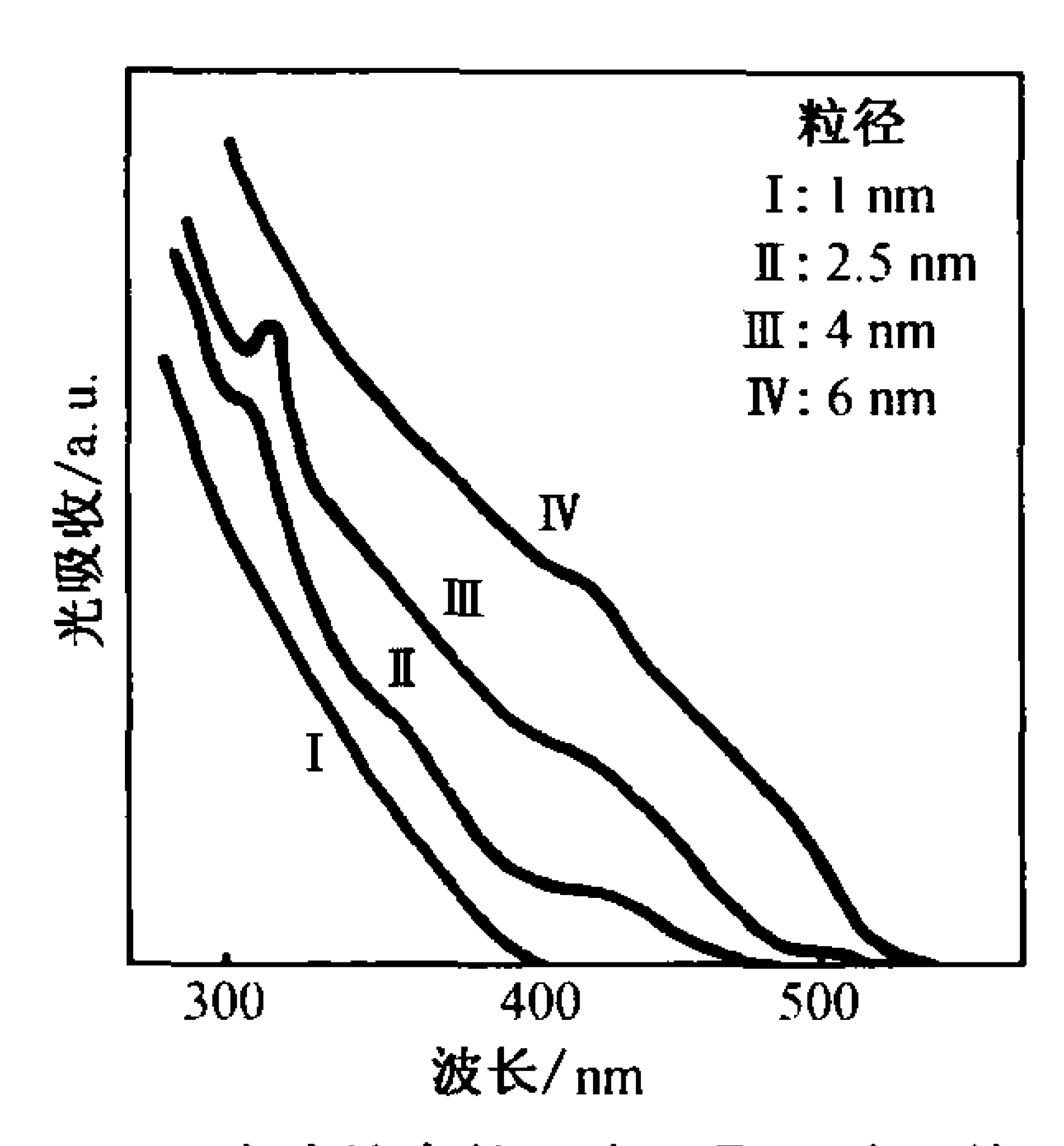


图 5-2　CdS 溶胶纳米粒子在不同尺寸下的吸收谱

NiO 纳米粒子的吸收谱峰位比较复杂[3]. 单晶 NiO 在 200～1400 nm 波长范围呈现 8 个吸收带，它们的峰位分别为 3.52 eV，3.25 eV，2.95 eV，2.75 eV，2.45 eV，2.15 eV，1.95 eV 和 1.13 eV. 粒径为 54～84 nm 的 NiO 纳米粒子不出现 3.52 eV 的吸收带，其他 7 个吸收带的峰位分别为 3.30 eV，2.99 eV，2.78 eV，2.25 eV，1.92 eV，1.72 eV 和 1.03 eV，其中前 4 个吸收带的峰位发生了蓝移，后 3 个吸收带的峰位发生了红移. 造成这种现象的原因在于，光吸收带的位置是影响峰位的蓝移因素和红移因素共同作用的结果. 如果前者的影响大于后者，吸收带蓝移；反之，吸收带红移. 纳米粒子尺寸减小会导致电子能级间距加大，于是产生吸收带的蓝移；同时，粒径的减小使粒子内部应力增加. 内应力 P 的公式为

$$P = 2B/r, \tag{5-2}$$

式中 B 为表面张力，r 为粒子半径. 这种内应力的增加会导致纳米粒子内部电子能级间距变窄，电子吸收能量较小的光子就可以产生电子在能级间的跃迁，这就使吸收峰位发生红移.

5.1.4　纳米粒子的紫外光吸收特性

当粒子尺寸小到纳米数量级，粒子表面原子与内部原子在数量上可比拟，这样

处于表面的电子产生的表面效应，加上因粒子内部的电子运动平均自由路程受到粒子尺寸的限制而产生的尺寸效应，使纳米粒子所表现出的光学特性与同样材质大块物体有很大不同.

有时，由纳米粒子构成的薄膜会出现同种块体材料所没有的光吸收带. 例如普通块体 Al_2O_3 只有两个吸收带，峰位分别为 5.45 eV 和 4.84 eV，而粒径 80 nm 的 Al_2O_3 有 7 个吸收带[4]，峰位分别为 6.02 eV，5.34 eV，4.84 eV，4.21 eV，3.74 eV，2.64 eV 和 2.00 eV. 这是因为在大量纳米粒子的界面中存在很多缺陷（如空位、夹杂等），这些界面形成了高浓度的色散中心，使纳米粒子薄膜呈现出新的光吸收带.

Al_2O_3 纳米粒子粉体对波长为 250 nm 以下的紫外线有很强的吸收能力，这个特性可以应用于日光灯管. 日光灯管是利用水银蒸气的紫外线来激发灯管壁的荧光粉发出白光的，水银蒸气的紫外线泄漏对长期在日光灯下工作的人体有损害. 现在，人们把 Al_2O_3 纳米粒子掺到稀土荧光粉中，既不降低荧光粉的发光效率，又可吸收掉有害的紫外线.

目前，将纳米粒子与树脂混合用于紫外光吸收的例子很多，例如防晒霜和化妆品等. 大气中的紫外线主要在 300～400 nm 波段，太阳光中对人体有伤害的紫外线也在此波段，防晒霜和化妆品中就是选择添加了针对这个波段有强吸收的纳米粒子. 最近研究表明，TiO_2，ZnO，SiO_2，Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等纳米粒子都具有在这个波段吸收紫外光的能力. 但这里需要强调的是，护肤品中添加的纳米粒子的粒径不能太小，否则会将人体皮肤的汗孔堵死，不利于身体健康，而粒径太大，紫外吸收又会偏离这个波段. 为了解决这个问题，应该在具有强紫外吸收的纳米粒子表面包敷一层对身体无害的高聚合物，将这种复合体加入到防晒霜和化妆品中，这样既发挥了纳米粒子的作用，又改善了护肤品的性能.

塑料制品在紫外线照射下很容易老化、变脆，如果在塑料表面上涂一层含有纳米粒子的透明涂层，这种涂层对波长为 300～400 nm 紫外光有较强的吸收性能，就可以防止塑料老化. 汽车、舰船的表面都需涂油漆，先在表面涂底漆，后涂面漆，底漆主要以氯丁橡胶、双酚树脂或者环氧树脂为主要原料，这些树脂和橡胶类的高聚合物在阳光的紫外线照射下很容易老化、变脆，加速了油漆脱落. 如果在面漆中加入能强烈吸收紫外线的纳米粒子，就可起到保护底漆的作用，故研究因添加纳米粒子而具有紫外吸收的油漆是十分重要的.

5.1.5　纳米粒子的红外光吸收和反射

红外吸收材料在日常生活中和军事上都有广泛的应用. 一些纳米粒子具有较强的吸收红外光的特性，例如 Al_2O_3，SiO_2 和 Fe_2O_3 等纳米粒子的复合粉就具有这种功能. 把它们添加到纤维中制成衣服，对人体自身发射的红外线有较强的吸收作

用，同时又将其反射回人体，这就增加了保暖性能，从而可以减轻衣服重量，有人估计可减轻30%．不过，也应指出的是，随着衣服的穿着和洗涤，这种衣服的保暖性能会有很大的减弱．

人体释放的红外线大多在4～16 μm波段．在军事上，这个波段的红外线容易被灵敏度高的夜视仪探测到，尤其是在夜间，以为对方看不见自己，其实已被探测到，因此研究屏蔽人体红外线的衣服是很必要的．由添加纳米粒子的纤维制成的衣服就有这种作用，可以防止人体被红外探测器发现，起到红外隐身效果．

纳米粒子薄膜材料在照明工业上也有很好的应用．高压钠灯和用于拍照摄影的碘弧灯都要求强照明，但是约有2/3的电能转化为红外线而成为热能，仅有少部分电能转化为光能来照明．如何提高发光效率，增加照明度是一个研究课题．20世纪80年代，人们用SiO_2纳米粒子和TiO_2纳米粒子制成多层干涉膜，衬在灯泡罩的内壁，利用这些纳米粒子很强的红外线反射能力，保持灯泡中灯丝温度，从而节约了约15%的电能．表5-3给出了具有红外线反射膜的灯泡特性[1]．

表5-3 具有红外线反射膜的灯泡特性

灯泡型号	消耗电的功率/W	节约电能/(%)	照度/lm	效率/(lm·W^{-1})
75W,JD100V,65WN-E	65	13.3	1120	17.2
100W,JD100V,85WN-E	85	15.0	1600	18.8
150W,JD100V,130WN-E	130	13.3	2400	18.5

§5.2 纳米光电薄膜的光吸收谱

5.2.1 纳米光电薄膜的光吸收实验现象

材料的光吸收与入射光的波长有关，即与入射光子能量有关．光吸收系数随入射光波长变化的关系就构成光吸收谱．不同材料的光吸收谱是不同的，它反映了在光子激发下材料中电子跃迁和运动情况．纳米光电功能薄膜的光吸收谱与薄膜体系的成分、结构、纳米粒子尺寸、纳米粒子形状等因素有关，它反映了金属纳米粒子中和半导体中电子在其能带间的跃迁，也反映了半导体中杂质能级的状况．

这里，以金属纳米粒子-半导体复合介质薄膜为例说明纳米光电薄膜的光吸收谱．

将沉积在玻璃基底上的被测薄膜样品置入吸收谱仪，并在参考光路中放入同

样规格的玻璃片，以扣除玻璃基底对光吸收的影响，便可以测得薄膜的光吸收谱线.

图 5-3 为 Ag-BaO 薄膜（未经 Ba 激活）的吸收光谱. 在波长为 502 nm（对应的入射光子能量为 2.47 eV）附近有一个明显的吸收峰，峰的半高宽约为 160 nm. 实验测得 Ag 纳米粒子的平均直径为 10 nm.

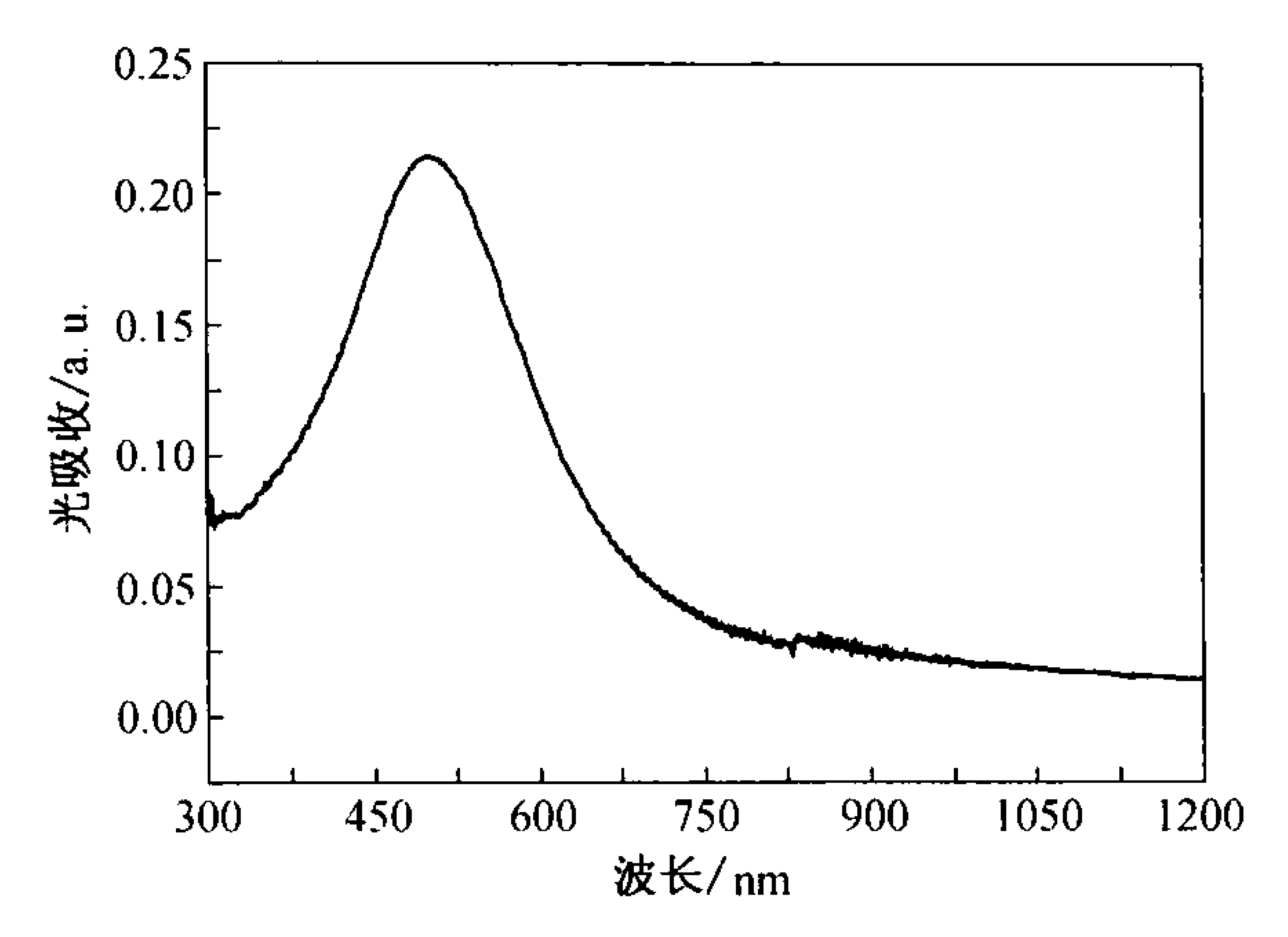


图 5-3　Ag-BaO 薄膜（未经 Ba 激活）的光吸收特性

依次增加 Ag 在 BaO 半导体基质中的体积分数（体积百分比），并经退火处理，得到 Ag 粒子尺寸逐渐增大的一组 Ag-BaO 薄膜样品. 测量得出该组 Ag-BaO 薄膜的光吸收谱，如图 5-4 所示. 图中曲线 Ⅰ ～ Ⅳ 分别对应 Ag 粒子的平均直径为 10 nm，15 nm，20 nm 和 30 nm，可见光区吸收峰随 Ag 纳米粒子的粒径增大出现明显的峰位红移和吸收带的展宽.

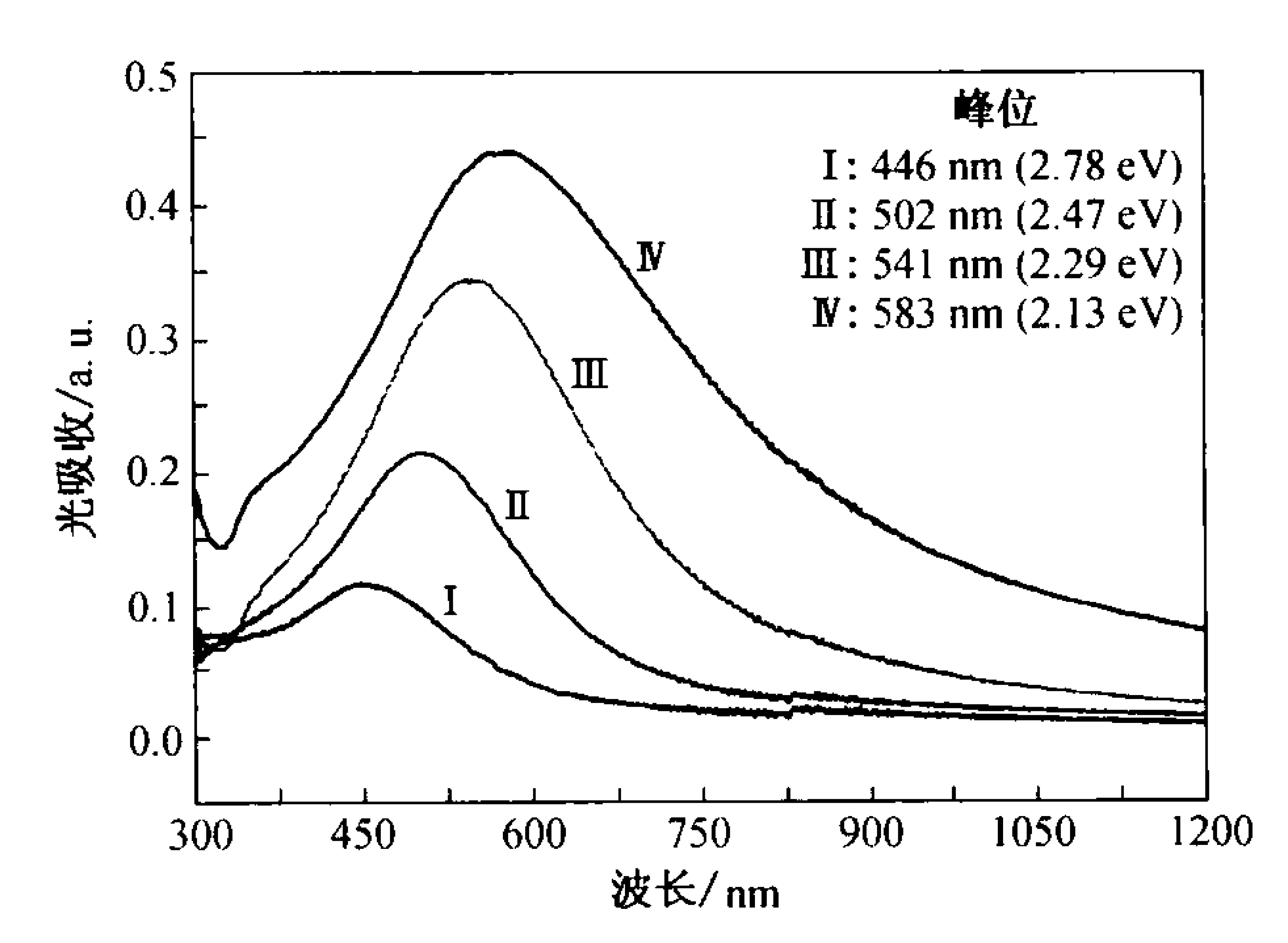


图 5-4　不同粒径的 Ag 纳米粒子构成的 Ag-BaO 薄膜光吸收特性

图 5-5 为该组样品的 TEM 形貌像.

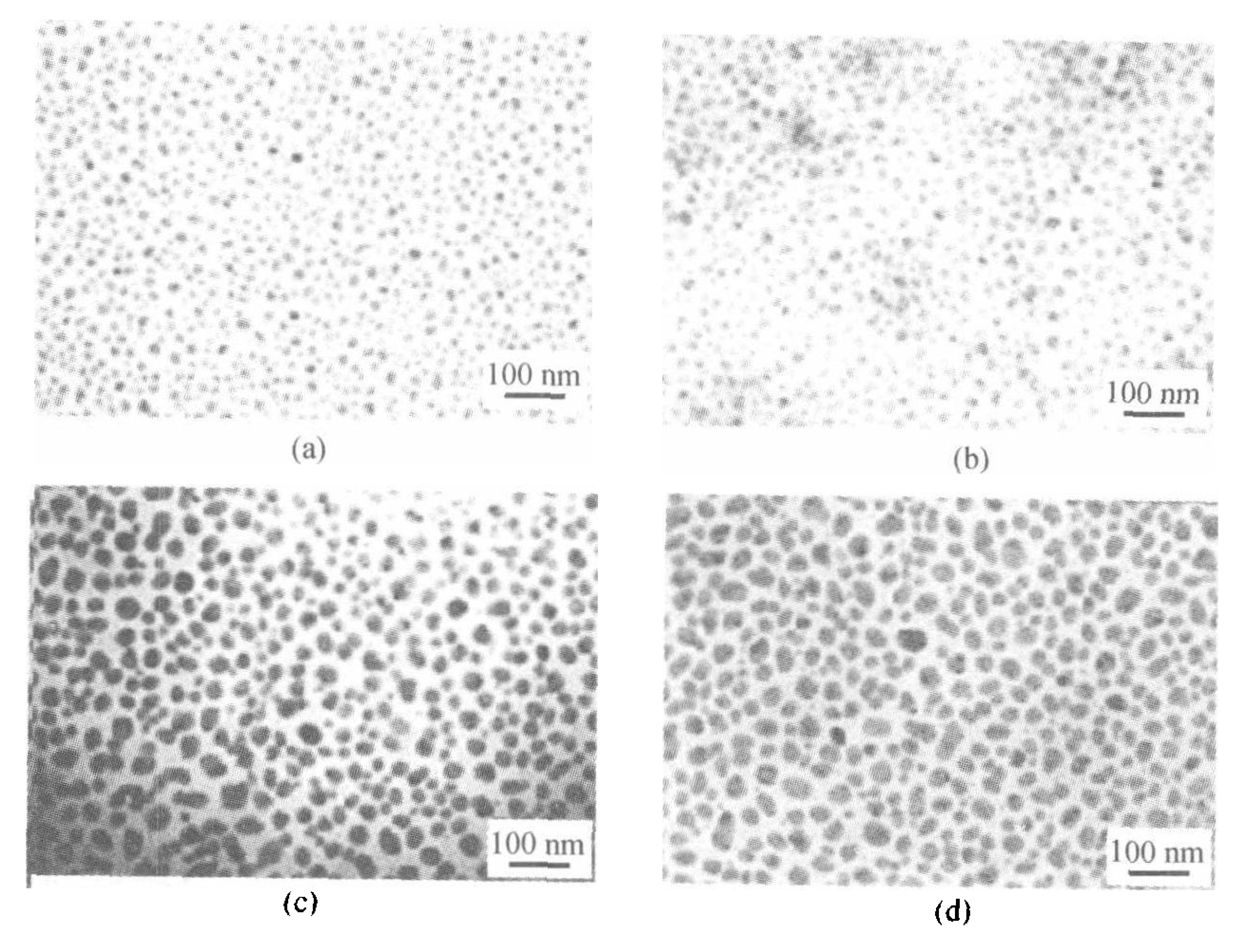


图 5-5 不同粒径的 Ag 纳米粒子构成的 Ag-BaO 薄膜的 TEM 形貌像

(a)～(d)分别显示 Ag 纳米粒子平均粒径为 10 nm,15 nm,20 nm,30 nm

采用与 Ag-BaO 薄膜相同的制备工艺,可得到一组不同 Au 体积分数的 Au-BaO 薄膜样品,其吸收光谱示于图 5-6.

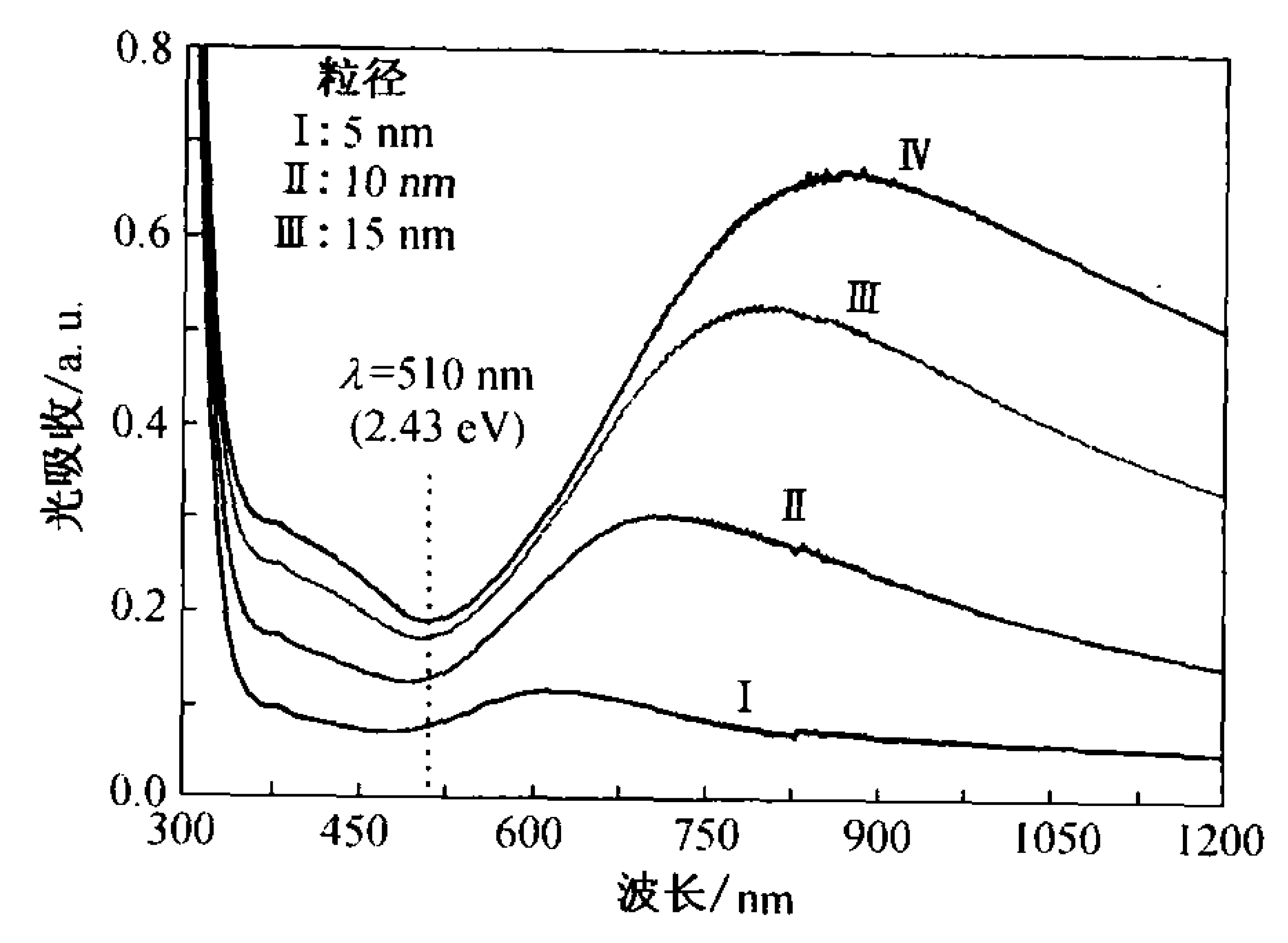


图 5-6 不同粒径的 Au 纳米粒子构成的 Au-BaO 薄膜光吸收特性

图 5-6 中曲线 I ～ IV 对应的 Au 含量依次增加. Au-BaO 薄膜在可见光至近红外波段与 Ag-BaO 薄膜的光吸收特性非常相近,但在近紫外波段,当入射光子能量

高于 2.43 eV 时，表现出吸收强度随光子能量升高（波长减小）而逐渐增加，这一点与 Ag-BaO 薄膜的完全不同. 图 5-6 中曲线Ⅰ～Ⅲ分别对应于 Au 纳米粒子直径为 5 nm，10 nm 和 15 nm，曲线Ⅳ对应 Au 纳米粒子构成迷津结构时的光吸收. 图 5-7（a）～（d）给出了该组薄膜样品的 TEM 形貌像. 随 Au 纳米粒子体积分数的增加，相应的粒子尺寸逐渐增大，由图中可以看到，虽然 Au 在 BaO 半导体基质中也能形成纳米粒子，但其形状不够规则，且在 Au 含量较大时容易形成迷津结构，如图 5-7（d）所示.

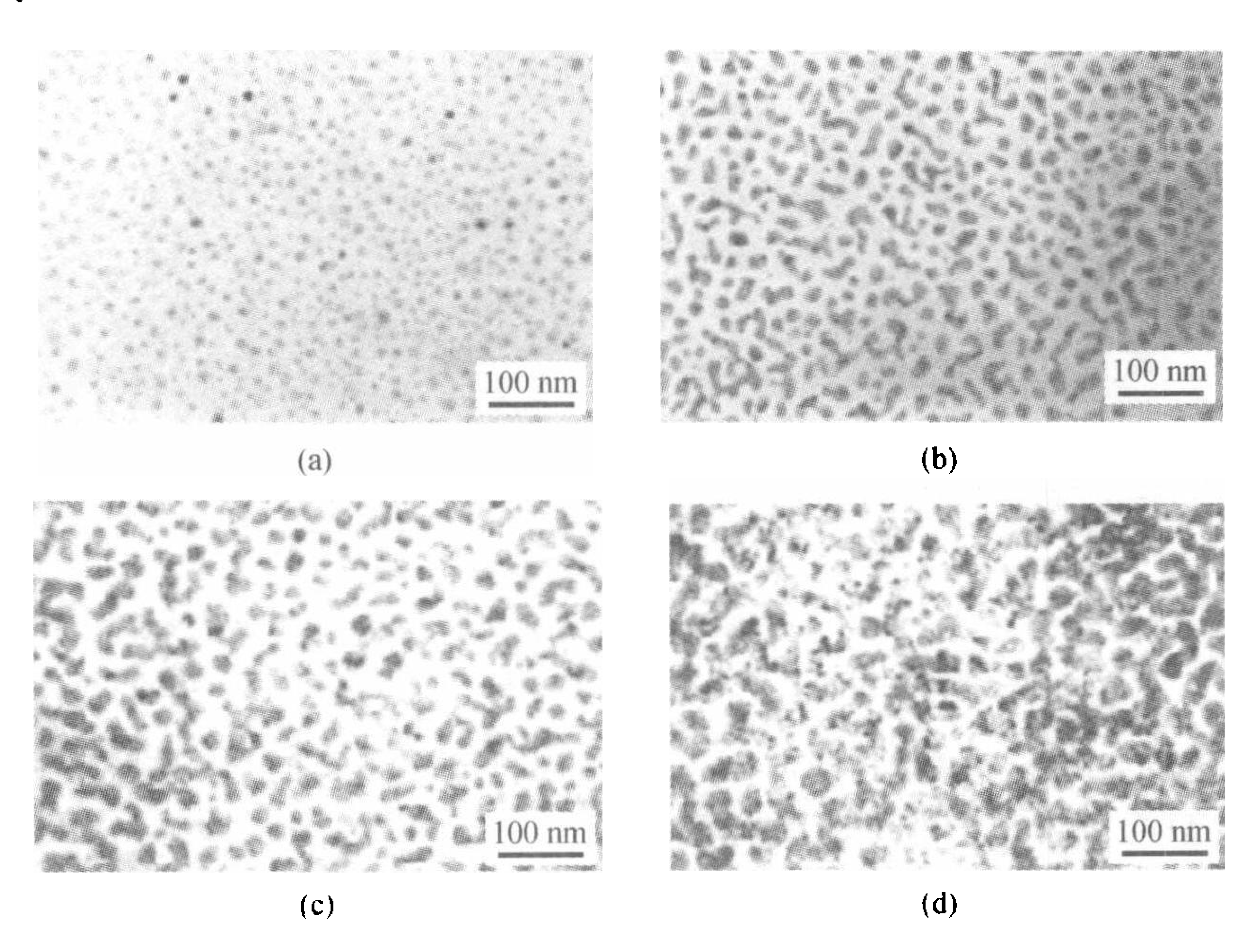


图 5-7　不同粒径的 Au 纳米粒子构成的 Au-BaO 薄膜 TEM 形貌像

（a）～（c）分别显示 Au 纳米粒子平均粒径为 5 nm，10 nm，15 nm；

（d）为由 Au 纳米粒子构成的迷津结构

在 Ag-BaO 光电发射薄膜的制备过程中，为了降低薄膜表面的逸出功，通常采用在薄膜表面蒸积少量 Ba 的方法进行表面激活处理. 超额 Ba 的引入，一方面会降低薄膜表面的逸出功，另一方面也会对 BaO 半导体基质的结构产生影响. 图 5-8 为经超额 Ba 激活的 Ag-BaO 薄膜的光吸收特性，除了在可见光区有一个明显的吸收峰外，还在近红外波段出现了一个次吸收峰（中心波长在 861 nm 处）. 通过与未经 Ba 激活的 Ag-BaO 的光吸收谱（参见图 5-3）比较，可以推断这个次吸收峰的出现与 BaO 半导体基质中存在超额 Ba 有关[5].

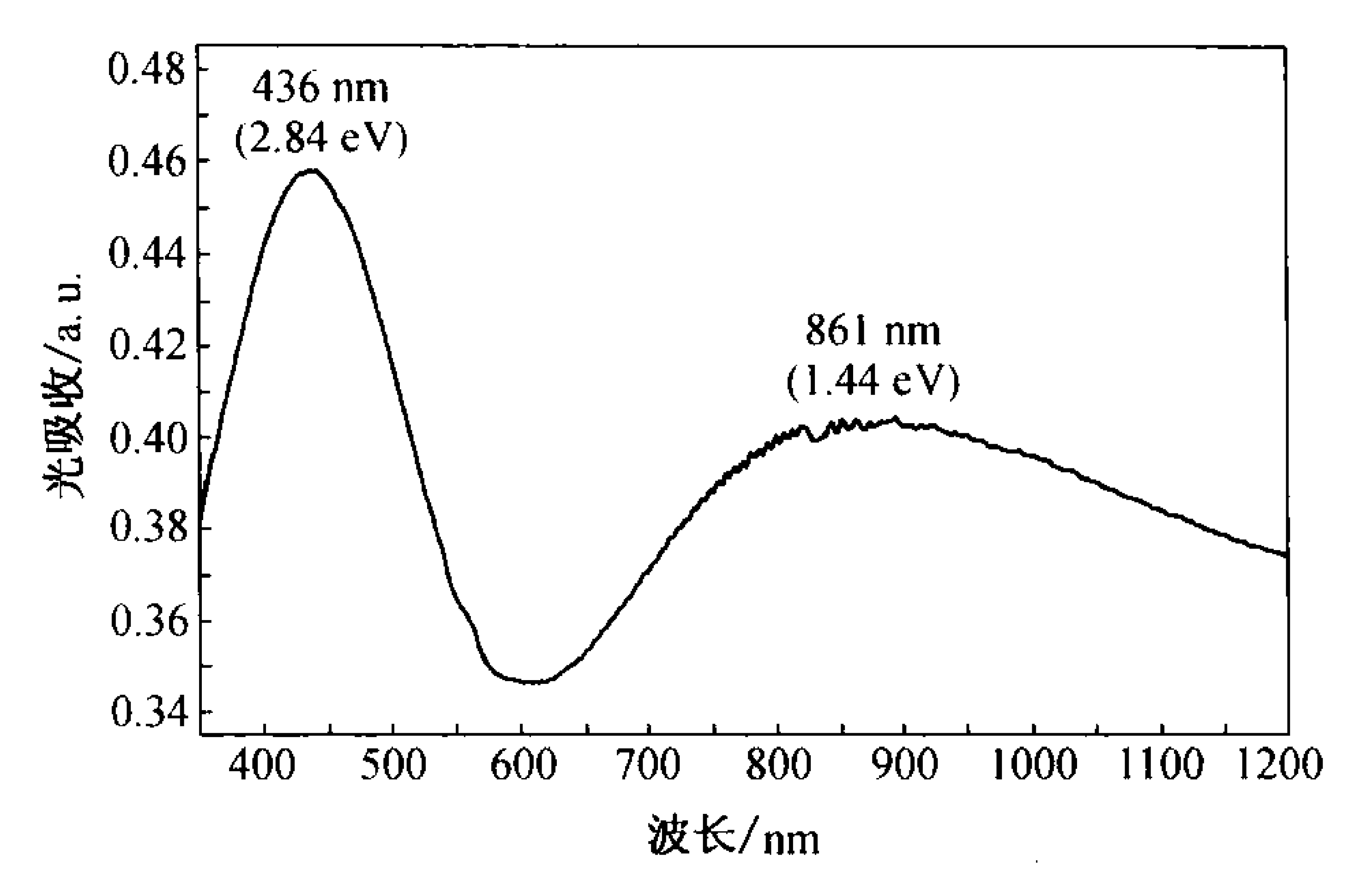


图 5-8 超额 Ba 激活的 Ag-BaO 薄膜的光吸收特性

5.2.2 金属纳米粒子的表面等离子激元共振吸收

从图 5-3 和图 5-4 可以看到,Ag-BaO 复合薄膜在可见光至近红外波段有很强的选择性光吸收,这与块体 Ag 膜的光学特性有很大不同.

当半导体基质选择为碱金属或碱土金属氧化物等宽禁带材料时,金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜在近紫外～可见光～近红外波段的光学吸收主要来自于金属粒子内自由电子和束缚电子的贡献.半导体中杂质能级电子的带际跃迁会对复合薄膜体系在近红外波段的光学吸收特性产生一定的影响.下面我们从导带自由电子引起的表面等离子激元共振吸收[6,7]、束缚电子的带间跃迁吸收和杂质能级电子对光吸收的影响等三个方面讨论金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜的光学吸收特性.

考虑一个粒径小到足以与入射光波长比拟的球形金属粒子置于电磁场中的物理模型,假设金属导带中自由电子在微粒体内均匀分布,当交变电场出现后,微粒体内自由电子会在交变电场的作用下出现局域密度起伏.由于电子之间的库仑(Coulomb)作用是长程力,电子分布的局域密度起伏将会引发整个电子系统沿电场方向的集体运动.在金属纳米粒子中,这些自由电子作为整体(电子气)相对于正离子背景的运动因受到微粒边界的限域,而最终导致正电中心与负电中心的分离,并沿电场方向在表面建立起极化电荷,如图 5-9 所示.

调节外部电场的交变频率,沿电场建立起来的表面极化电荷提供的回复力将使微粒体内电子气在某一个合适的频率附近形成密度振荡共振.由于这种限域在金属微粒体内的自由电子气所产生的密度振荡共振与金属体内的等离子体振荡的诱发机理类似,则称为表面等离子激元共振.就金属纳米粒子复合体系的光吸收而言,如果微粒体内自由电子气在某一合适的频率处发生密度振荡共振,就会产生强

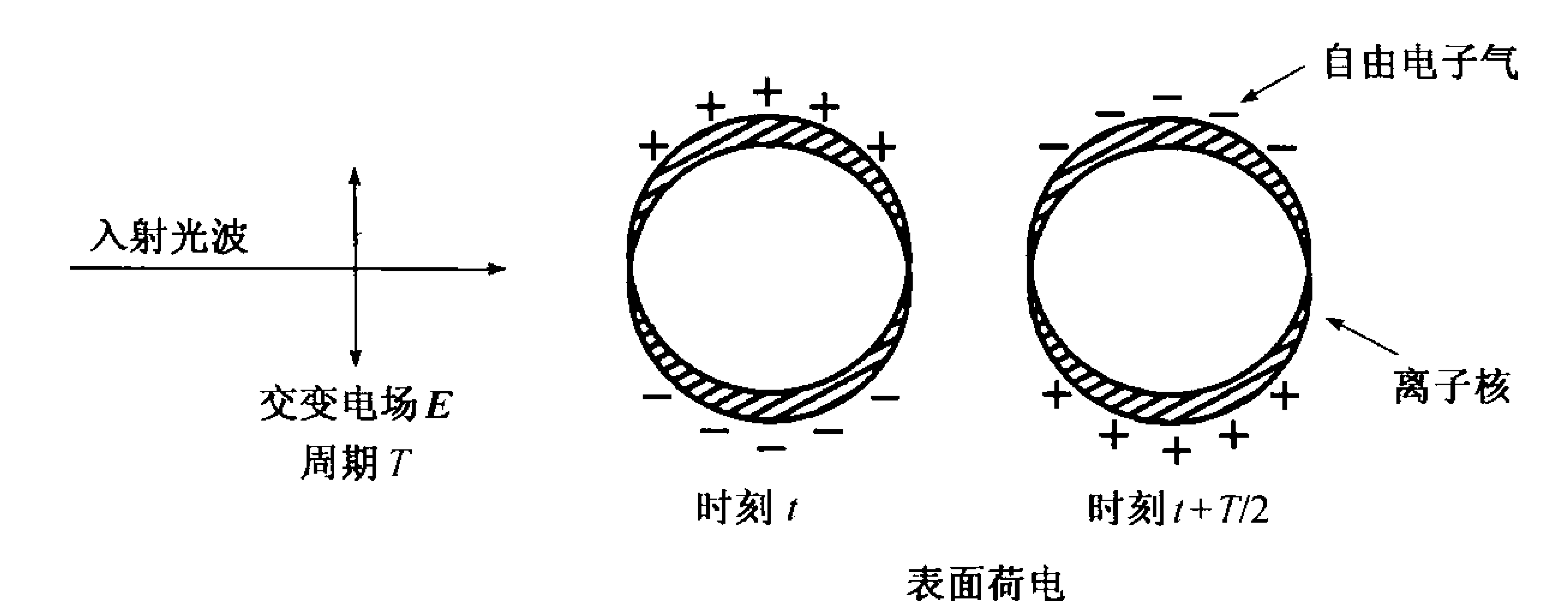


图 5-9 在光场作用下金属纳米粒子体内正、负电荷中心分离的示意图

烈的共振光吸收而出现峰值，限域在金属微粒体内的导带中自由电子气在光场作用下发生的集体振荡直接导致了金属纳米粒子体系的选择性光吸收. 粒子的大小、形状、分布及表面特性等因素都会对这一吸收的吸收峰位、峰值高度和峰的半高宽产生影响.

5.2.3 薄膜光吸收的有效介质理论

米氏(Mie)理论[8]和 Maxwell-Garnett(简称 M-G)有效介质理论[9]最早描述了金属纳米粒子-介质复合体系的光学特性. 该理论假设一个金属粒子孤立于介质中，光波波长远大于粒子直径. 当金属粒子在介质中的体积分数较小，且粒子近似为球形时，该理论可以很好地反映实验结果；但随着金属体积分数的增加，金属纳米粒子的粒径相应增大，且粒子形状偏离球形时，M-G 理论与实验结果间会出现相当大的偏差. Cohen 等[10]在 Mie 理论和 M-G 有效介质理论的基础上考虑了微粒的形状效应，通过引入反映金属微粒几何形状特点的退极化因子 L_m，给出了与实验结果相符较好的修正 M-G 有效介质理论

$$\frac{\varepsilon_{eff}-\varepsilon_i}{L_m\varepsilon_{eff}+(1-L_m)\varepsilon_i}=p\,\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_i}{L_m\varepsilon_m+(1-L_m)\varepsilon_i}, \tag{5-3}$$

式中 ε_{eff}为金属纳米粒子-介质复合体系的有效复介电常数($\varepsilon_{eff}=\varepsilon_{eff1}+i\varepsilon_{eff2}$)，$\varepsilon_i$ 为介质的介电常数，ε_m 是金属微粒的复介电常数($\varepsilon_m=\varepsilon_{m1}+i\varepsilon_{m2}$)，$p$ 为金属微粒在介质复合体系中所占的体积分数(或称为体积填充因子).

在利用 M-G 有效介质理论处理金属纳米粒子复合体系的光吸收问题时，ε_i 通常只考虑其实数部分，其原因在于，金属微粒赖以埋藏的介质一般选择为宽禁带材料(如 SiO_2，Al_2O_3 等)，在可见光至近红外波段的带际激发跃迁吸收近似为零，且杂质吸收亦为一个小量，因此介质的与光吸收相关的复介电常数或复折射率虚数部分的值很小，可以被忽略不计. 在上述实验中，碱金属氧化物和碱土金属氧化物半导体均具有较宽的禁带宽度[11,12](如 BaO 的禁带宽度为 3.8 eV)，也可以只考虑

其介电常数 ε_i 的实部.

当金属微粒近似为球形时，$L_m \approx 1/3$[13]. 由式(5-3)可得此时复合体系的有效介电常数为

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_i + 3p\varepsilon_i \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{(1-p)\varepsilon_m + (2+p)\varepsilon_i}. \tag{5-4}$$

在 $p \ll 1$ 的情况下，上式简化为

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_i + 3p\varepsilon_i \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_i}. \tag{5-5}$$

式(5-5)为一般的金属纳米粒子-介质复合体系的有效介电常数表达式. ε_{eff}取极值的条件为

$$\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_i(\omega) = 0, \tag{5-6}$$

即

$$[\varepsilon_{m1}(\omega) + 2\varepsilon_i(\omega)]\,|_{\omega=\omega_0} = 0, \quad \varepsilon_{m2} = 0, \tag{5-7}$$

式中 ω 为入射光角频率，ω_0 为等离子激元共振角频率.

在球形粒子尺寸足够小的情况下，基于 M-G 有效介质理论的金属纳米粒子-介质复合体系总的光吸收系数 α_{abs}可以表示为[14]

$$\alpha_{abs} = 9p\frac{\omega}{c}\varepsilon_i^{3/2}\frac{\varepsilon_{m2}}{(\varepsilon_{m1} + 2\varepsilon_i)^2 + \varepsilon_{m2}^2}, \tag{5-8}$$

式中 c 为光速. 当式(5-6)表示的频率条件满足时，光吸收在频率 ω_0 处出现峰值. 由 M-G 有效介质理论计算所得到的光吸收峰值就是金属微粒体内导带电子的表面等离子激元共振吸收峰值.

5.2.4 纳米粒子复合薄膜的光吸收系数

一般地，金属的复介电常数 ε_m 由两部分组成[15]：即自由电子的贡献 ε_{mf}和束缚电子的贡献 ε_{mb}，记为

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{mf} + \varepsilon_{mb}. \tag{5-9}$$

根据德鲁德(Drude)自由电子理论，ε_{mf}可表示为[16]

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \tag{5-10}$$

式中 γ 为与自由电子弛豫过程相对应的阻尼常数($\gamma = 1/\tau$)，τ 为自由电子的平均弛豫时间，ω 为入射光角频率，ω_p 为金属的等离子激元角频率：

$$\omega_p^2 = N_0 e^2 / m_0 \varepsilon_0, \tag{5-11}$$

式中 N_0 为导带电子密度，ε_0 为真空介电常数($\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m)，e 和 m_0 分别为电子的电量和有效质量.

为讨论方便，将 $\varepsilon_{mf} = \varepsilon_{mf1} + i\varepsilon_{mf2}$ 中的实部和虚部分别表示为

$$\varepsilon_{mf1} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \tag{5-12}$$

$$\varepsilon_{mf2} = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \tag{5-13}$$

在可见光至近红外波段，若满足条件 $\omega \gg \gamma$，则以上两式可简化为

$$\varepsilon_{mf1} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \tag{5-14}$$

$$\varepsilon_{mf2} \approx \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3}. \tag{5-15}$$

由束缚电子带间跃迁导致的 ε_{mb} 可由洛伦兹谐振子模型给出，表示为[17]

$$\varepsilon_{mb} = \sum_j \frac{f_j \omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega(\omega + i\gamma_j)}. \tag{5-16}$$

式中 f_j 为第 j 带间跃迁振子强度，ω_{pj} 为第 j 带间跃迁对应的等离子激元角频率，γ_j 是与第 j 带间跃迁电子弛豫过程相对应的阻尼常数.

考虑到 Ag 和 Au 的第一带间跃迁能量阈值分别为 3.9 eV[18] 和 2.4 eV[19]，均偏离实验中所观察到的 Ag-BaO 薄膜和 Au-BaO 薄膜的表面等离子激元共振吸收带，因此在可见光至近红外波段的表面等离子激元共振吸收中，这两个金属纳米粒子复合体系中的束缚电子对金属介电常数的贡献很小，可以只考虑金属微粒体内自由电子的贡献. 据此，将式(5-14)和(5-15)代入式(5-8)，可得到金属粒子体积分数足够小($p \ll 1$)的情况下金属纳米粒子-介质复合体系总的光吸收系数

$$\alpha_{abs} = \frac{9p\gamma\varepsilon_i^{3/2}\omega_p^2}{c(1+2\varepsilon_i)^2}\left[\frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega_0^4/\omega^2}\right], \tag{5-17}$$

式中

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_i}}. \tag{5-18}$$

将式(5-14)代入表示极值条件的式(5-7)，可直接得到与式(5-18)完全一致的 ω_0 的表达式. 因此，这里的 ω_0 即为光吸收极大时对应的角频率，或称为表面等离子激元共振角频率.

由式(5-17)所给出的吸收光谱峰值位于 ω_0，半高宽约等于 γ. 假设等离子激元角频率 ω_p 在尺寸不同的金属纳米粒子中的差别可以忽略不计，由式(5-18)可知，金属纳米粒子复合体系的光吸收峰位与粒子尺寸间无依赖关系. 至于阻尼常数 γ(即吸收带的半高宽)，则与自由电子在金属微粒中的散射过程有关，可以表示为

$$\gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{u_F}{L_{eff}}, \tag{5-19}$$

式中 τ 为自由电子的平均弛豫时间，u_F 为电子的费米速度，L_{eff} 为自由电子散射的有效平均自由程. 当粒子尺寸小于电子的平均自由程时，Kreibig[20] 给出 $L_{eff} =$

$4r/3$，r 为金属微粒的半径，代入式(5-19)，可得自由电子弛豫过程阻尼常数，即表面等离子激元共振吸收带半高宽为

$$\gamma = \frac{3u_F}{4r}. \tag{5-20}$$

此式表明，金属纳米粒子复合体系表面等离子激元共振吸收带的半高宽与粒子半径成反比.

需要指出的是，式(5-18)不仅给出了金属纳米粒子复合体系表面等离子激元共振吸收峰的位置，而且还揭示了金属纳米粒子与同种块体金属间存在迥异光学性质的物理本质，即金属纳米粒子的表面等离子激元共振角频率 ω_0 要比金属的体等离子激元角频率 ω_p 小很多. 以 Ag 为例，取 $N_0=5.85\times10^{22}\ \mathrm{cm}^{-3}$[21]，$m_0=9.11\times10^{-31}\ \mathrm{kg}$，$\varepsilon_0=8.85\times10^{-12}\ \mathrm{F\cdot m^{-1}}$，由式(5-11)可以计算得到 Ag 的体等离子激元能量为 $\hbar\omega_p=8.99\,\mathrm{eV}(\hbar=h/2\pi)$. 当 Ag 埋藏在 BaO 半导体基质中形成纳米粒子时，取 BaO 的介电常数 $\varepsilon_i=4$，由式(5-18)可得 Ag 纳米粒子的表面等离子激元共振能量为 $\hbar\omega_0=2.99$ eV. 可见，对波长范围为 300～1200 nm、相应光子能量为 1～4.1 eV 的入射光而言，只能激发样品的表面等离子激元，而不能激发其体等离子激元. 因此，在上述波长范围的光场作用下，Ag 纳米粒子中的自由电子行为可以由一个振荡系统描述，而块体 Ag 中的自由电子则由一个弛豫系统描述. 这就是为什么在可见光至近红外波段 Ag-BaO 复合薄膜存在明显的吸收峰(见图 5-3)，而连续 Ag 膜却很难观察到选择性光吸收的物理原因.

5.2.5 吸收峰位红移和吸收带展宽效应

传统的 M-G 有效介质理论关于金属纳米粒子复合体系光吸收问题的讨论，如式(5-8)给出的光吸收系数表达式，都是在假设金属纳米粒子具有单一尺寸且体积分数很小($p\ll1$)的情况下展开的，并得出表面等离子激元共振吸收峰位与粒径无关以及吸收带半高宽与粒径成反比的结论. 实验表明，当金属微粒所占的体积分数较大时，金属纳米粒子复合体系的表面等离子共振吸收将与理论计算结果出现相当大的偏离：其一，表现为实验所得吸收峰的半高宽要比理论值大许多；其二，如果金属微粒体积分数的增加导致了金属粒子的长大，实验中光的吸收峰位在一定程度上表现出与粒子尺寸的依赖关系(如图 5-4 和图 5-6 所示).

出现这种偏离的原因在于，当金属微粒的体积分数较大时，由式(5-4)得到的 $\varepsilon_{\mathrm{eff}}$ 取极值的条件变为

$$(1-p)\varepsilon_m(\omega)+(2+p)\varepsilon_i(\omega)=0, \tag{5-21}$$

即

$$[(1-p)\varepsilon_{m1}(\omega)+(2+p)\varepsilon_i(\omega)]\,|_{\omega=\omega_0}=0, \quad \varepsilon_{m2}=0. \tag{5-22}$$

将式(5-14)代入上式，可得此时的吸收峰值角频率 ω_0 为

$$\omega_0 = \omega_p \bigg/ \left(1 + \frac{2+p}{1-p}\varepsilon_i\right)^{1/2}, \tag{5-23}$$

式中 p 取值在 0～1 之间. 式(5-23)表明，随 p 的增大，ω_0 减小. 这就意味着，金属纳米粒子复合体系的吸收峰位随金属微粒体积在薄膜中占有率的增加而向长波方向移动(即光吸收红移)，这与图 5-4 和图 5-6 所示的实验结果相吻合. 就 Ag-BaO 薄膜而言，取 $\hbar\omega_p = 2.99$ eV，$\varepsilon_i = 4$，理论计算得到的吸收峰位 $\hbar\omega_0$ 随体积分数 p 变化的关系曲线如图 5-10 所示，图中曲线清楚地显示了 $\hbar\omega_0$ 随 p 的增大而减小的趋势. 图中 A,B,C,D 点分别与图 5-4 中曲线 Ⅰ～Ⅳ 的体积分数和共振吸收峰位相对应.

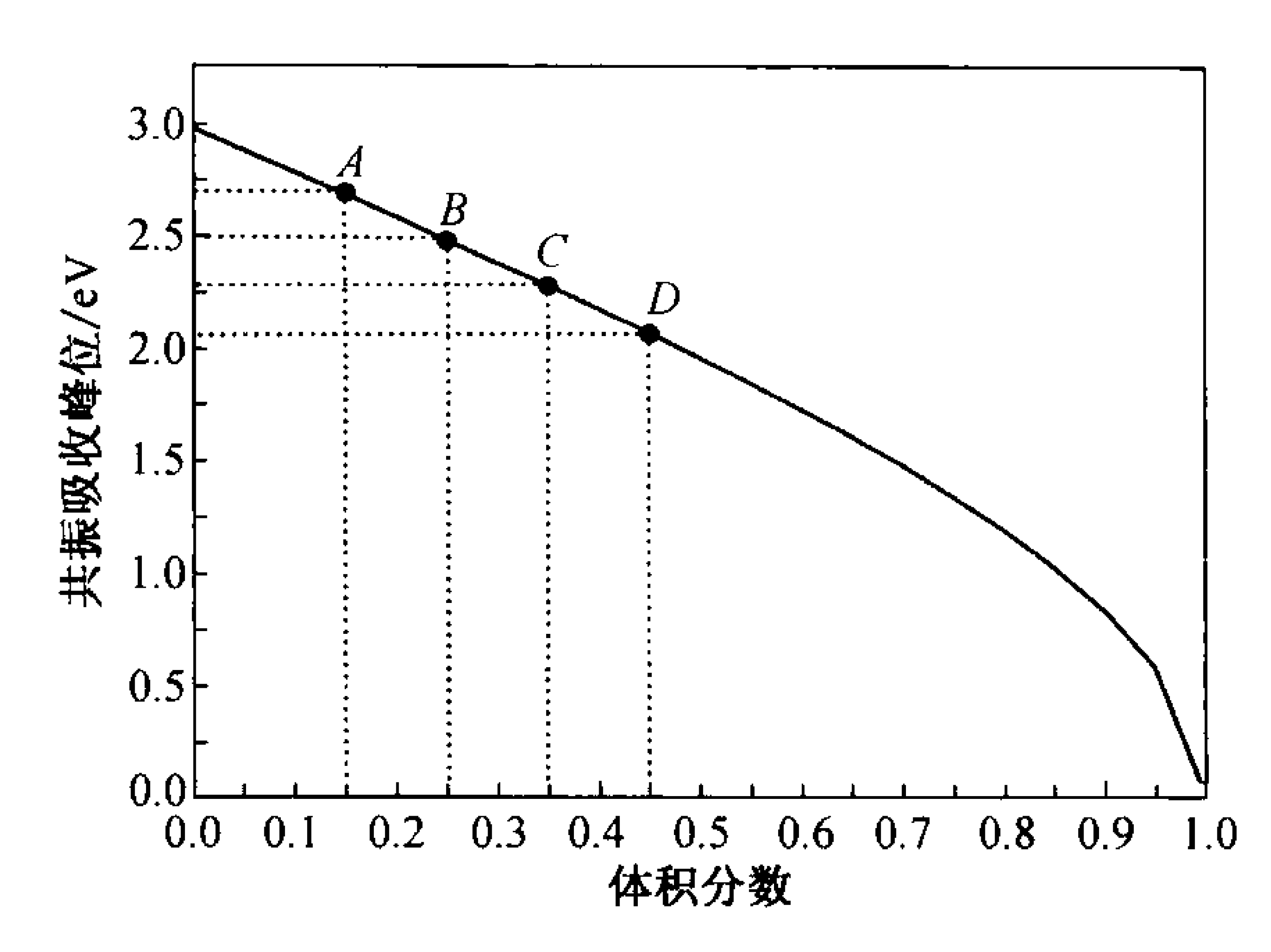


图 5-10　Ag-BaO 薄膜表面等离子共振吸收峰位与 Ag 纳米粒子所占体积分数的理论计算关系曲线

Ag-BaO 薄膜表面等离子激元共振吸收带的展宽现象，也与实际体系中 Ag 的体积分数较大有关，如图 5-4 和图 5-6 所示. 随着金属元素体积分数的增加，半导体基质中将会出现部分由金属小粒子相互连接聚集而成的较大尺寸粒子，同时保留有部分未长大的金属小粒子，这将使得粒子尺寸的分布更加不均匀，导致金属纳米粒子复合体系表面等离子激元共振吸收峰的展宽. 图 5-5 和图 5-7 所示的 TEM 形貌像显示了金属微粒体积分数对粒子尺寸分布的影响，可以看到，金属微粒尺寸分布的不均匀性在金属微粒体积分数较大时表现尤为明显.

M-G 有效介质理论关于金属粒子尺寸越大，其光吸收带越窄的结论[见式(5-20)]，与实验结果虽不符但并不矛盾. 其原因在于，M-G 有效介质理论在讨论粒径对光吸收峰带宽的影响时并未计入粒子尺寸分布因素，换言之，当复合体系中金属微粒的体积分数增加时，吸收峰带宽会出现因粒径增大而变窄与粒子尺寸分布不均匀导致的展宽效应之间的竞争. 当后者对吸收带宽的影响占优势时，表现为表面等离子激元共振吸收峰随粒子平均尺寸的增加而展宽. 因此，实验中观察到的金

属纳米粒子复合体系表面等离子激元共振吸收随粒子平均尺寸增大而表现出的峰位红移和吸收带展宽现象，其本质上是金属微粒体积分数增加及其诱发的粒子尺寸分布不均匀对光学吸收特性的影响.

5.2.6 束缚电子的带间跃迁吸收

当考虑金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜在近紫外波段的吸收特性时，还必须计入金属微粒体内束缚电子带间跃迁吸收产生的影响. 束缚电子的受激带间跃迁吸收与金属微粒体内能带结构密切相关.

就贵金属而言，其体内能带结构[16,22]可以简单地描述为：原子最外层的 d 电子和 s 电子所在能级共分裂成 6 个子能带，其中 5 个子能带位于费米能级下方构成平滑 d 带，d 带中的电子处于束缚状态；另外一个子能带位于费米能级附近构成导带，或称为 s-p 带，其上的电子为自由电子. 当 d 带电子受到具有一定能量的光子激发时，将会发生跃迁而进入导带. 一般地，贵金属束缚电子到导带费米面附近的高阶带间跃迁，只需考虑束缚电子的第一带间跃迁. 对 Ag 和 Au 而言，d 带电子的第一带间跃迁阈值分别为 3.9 eV 和 2.4 eV，因此，在光波波长为 350～1000 nm（对应能量为 1.2～3.6 eV）的近紫外～可见光～近红外波段可以观察到 Au 的束缚电子的带间跃迁吸收，而观察不到 Ag 的束缚电子的带间跃迁吸收.

在图 5-6 所示的 Au-BaO 薄膜的光吸收谱线中，曲线Ⅰ～Ⅳ对应于 Au 纳米粒子的体积分数依次增大. 图中，位于可见光至近红外波段的吸收峰为表面等离子激元共振吸收，峰位及吸收带宽随 Au 纳米粒子体积分数的变化与前述结论一致. 在近紫外波段，当入射光子能量高于 2.43 eV（即 Au 的 d 电子第一带间跃迁阈值）时，薄膜的光吸收强度随光子能量的升高而逐渐增加，对应于束缚电子的带间跃迁吸收.

5.2.7 杂质能级电子的跃迁吸收

在 Ag-BaO 光电发射薄膜的制备过程中，以超额 Ba 进行表面激活的直接目的是为了获得较低的表面逸出功，这在很大程度上决定着薄膜的光电积分灵敏度及波长阈值. 图 5-8 给出了经超额 Ba 激活的 Ag-BaO 薄膜的光吸收谱，除了在可见光区有一个明显的吸收峰外，还在近红外波段出现了一个次吸收峰. 这是由于超额 Ba 在改善薄膜表面状况的同时，也会向薄膜体内渗入并使 BaO 介质的电子结构发生变化，进而对薄膜的光学吸收特性产生影响.

已有的研究结果表明[23～25]，超额 Ba 在 BaO 介质中以杂质形态存在，并形成以肖特基(Schottky)缺陷（即氧离子缺位）为主的点缺陷. 为了保持电中性，每个 O 缺位有两个电子陷落其中，形成 n 型 BaO 半导体中的施主型杂质能级. 图 5-11 是超额 Ba 存在时 Ag-BaO 复合体系的体内能带结构示意图[26]. 图中，E_τ 为 Ag 纳米

粒子和 BaO 介质间的界面势垒，E_c 和 E_v 分别为 BaO 半导体的导带底和价带顶，E_g 为禁带宽度，E_F 为费米能级. 图中虚线所示为 O 缺位在 BaO 半导体中形成的杂质能级，以 E_d 表示，它位于 BaO 半导体禁带中比 E_c 低 1.4 eV 左右位置.

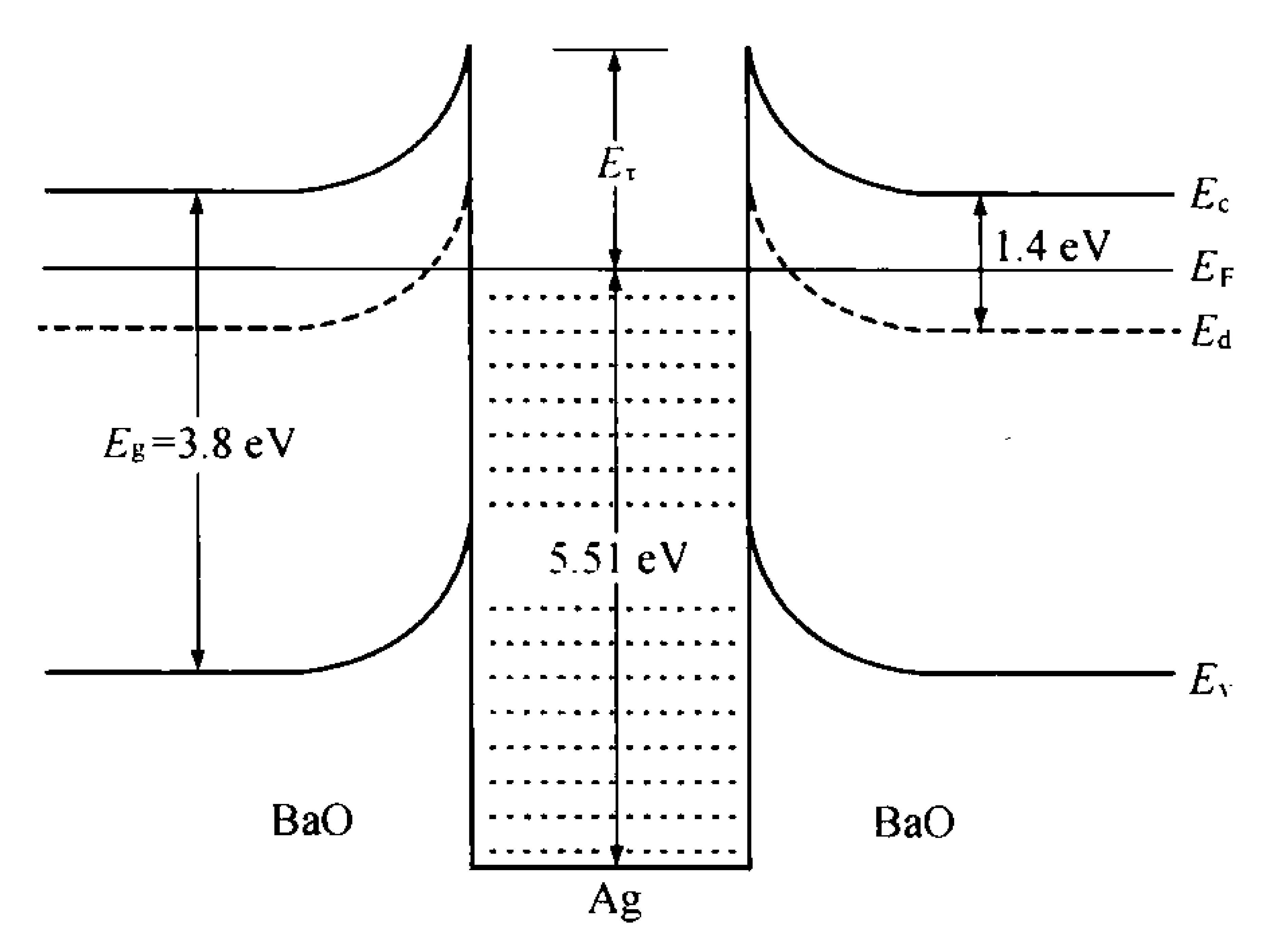


图 5-11　Ag-BaO 复合薄膜的体内能带结构示意图

虚线所示为 O 缺位在 BaO 半导体中形成的杂质能级 E_d

与半导体的本征光吸收类似，杂质能级上的电子也可以通过吸收光子能量跃迁到导带，形成杂质吸收. 引起杂质吸收的最低光子能量等于杂质能级上电子的电离能，因此杂质吸收光谱也具有长波吸收限. 与带间跃迁吸收不同的是，随着波矢对能带极值的偏离，杂质波函数迅速下降，杂质能级上束缚电子跃迁到较高导带能级的概率逐渐变得很小，即杂质吸收光谱主要集中在吸收限附近[27]. 因此，根据 Ag-BaO 复合体系的体内能带结构，可以认为图 5-8 中 Ag-BaO 薄膜在 1.44 eV(对应波长为 861 nm)处的次吸收峰即是由 BaO 半导体介质中束缚在杂质能级上的电子跃迁产生的. 受到制备过程中环境参量、超额 Ba 在半导体介质中的浓度分布以及 Ag 纳米粒子和 BaO 半导体接触时在界面处的电荷交换等因素的影响，BaO 介质中的缺陷结构是复杂多样的，这种缺陷结构的复杂性会导致 BaO 半导体中杂质能级在光吸收限附近的展宽，并在吸收谱图上表现为吸收峰的较宽半高宽.

由于 O 缺位上的束缚电子产生的杂质能级位于 BaO 半导体禁带中靠近导带底的位置，并可以引起杂质吸收，超额 Ba 的掺入在客观上会提高 Ag-BaO 复合薄膜在近红外区的光电灵敏度.

§ 5.3　金银纳米粒子-稀土氧化物薄膜的光吸收谱

把金属纳米粒子与半导体介质构成的复合材料与稀土元素相结合，可形成性

能优越的新型光电功能材料. 下面将讨论 $Ag\text{-}La_2O_3$，$Ag\text{-}Nd_2O_3$，$Ag\text{-}Sm_2O_3$，$Au\text{-}La_2O_3$，$Au\text{-}Nd_2O_3$，$Au\text{-}Sm_2O_3$ 这 6 种金银纳米粒子-稀土氧化物介质薄膜的光吸收特性.

先在高真空条件(优于 4×10^{-4} Pa)下，通电加热装在钨螺旋中的纯稀土丝，在玻璃基底上沉积稀土薄膜，当薄膜白光透过率为 50%，颜色为灰黑色(厚度约为 200 nm)时，加热高锰酸钾分解得到高纯 O_2. 在 O_2 气压约为 10 Pa 条件下再加热样品室(温度为 300 ℃)，使稀土氧化成稀土氧化物薄膜，其白光透过率恢复到近 100%. 然后关闭 O_2，在真空度恢复到 4×10^{-4} Pa 后，室温下通电加热装在钨螺旋中的贵金属(Ag，Au)丝，真空蒸发沉积一定量的贵金属元素到稀土氧化物薄膜上，通过对贵金属沉积量的控制，得到不同贵金属粒子含量的样品. 经 150 ℃下热处理，使金属粒子埋藏在稀土氧化物薄膜中，形成金属纳米粒子-稀土氧化物介质薄膜. 随着贵金属沉积量的增加，薄膜对白光的透过率下降. 在以下的光吸收实验中，薄膜中 Ag 和 Au 含量的"多"、"中等"和"少"的不同，分别对应着薄膜白光透过率为 50%，60%和 80%.

5.3.1 金银纳米粒子-稀土氧化物薄膜的光吸收

图 5-12 为 La_2O_3 介质薄膜及 $Ag\text{-}La_2O_3$ 薄膜的光吸收谱[28]，曲线 Ⅰ 是纯 La_2O_3 薄膜样品的光吸收谱，曲线 Ⅱ 是少量 Ag 与 La_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱，曲线 Ⅲ 是中等量 Ag 与 La_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱，曲线 Ⅳ 是较多量 Ag 与 La_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱. 曲线 Ⅱ ～ Ⅳ 分别对应 Ag 粒子的粒径为 20 nm，40 nm 和 70 nm.

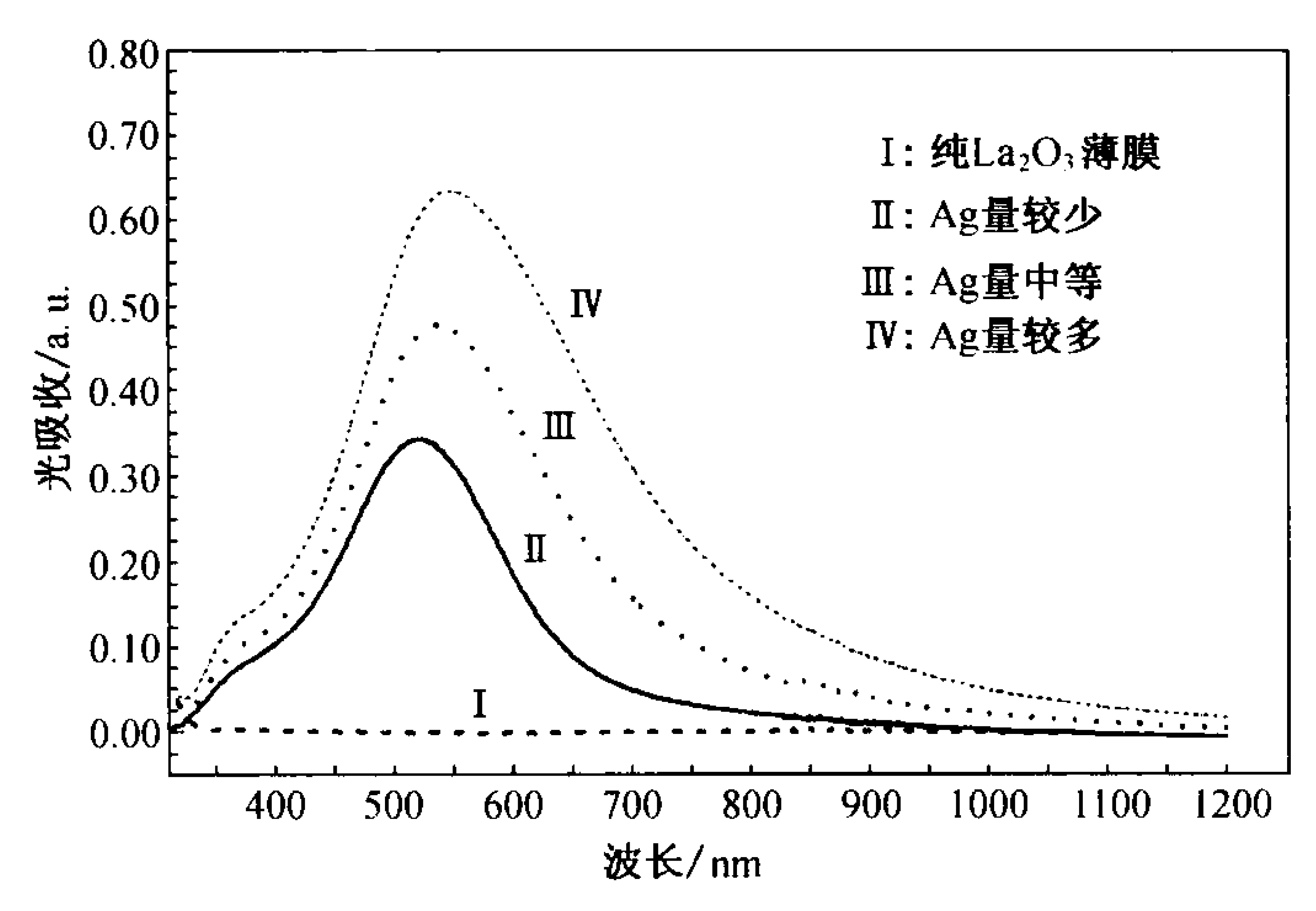


图 5-12 纯 La_2O_3 薄膜及 $Ag\text{-}La_2O_3$ 薄膜的光吸收谱

从图中可以看到，在光波长为 310～1200 nm 的范围内，纯 La_2O_3 薄膜样品没

有吸收峰出现，光吸收曲线平坦.沉积了 Ag 纳米粒子后的薄膜有光吸收峰出现，且随着 Ag 粒子数量和尺寸的增加引起光吸收的增加，曲线Ⅱ～Ⅳ的光吸收峰值比为 1∶1.4∶1.9.同时随着 Ag 量的增加，Ag-La_2O_3 介质薄膜的光吸收峰位向长波方向移动，即从 520 nm 左右移动到 535 nm 左右，再移动到 550 nm 左右.

图 5-13 为纯 La_2O_3 薄膜及 Au-La_2O_3 薄膜的光吸收谱，曲线Ⅰ是纯 La_2O_3 薄膜样品的光吸收谱，曲线Ⅱ是少量 Au 与 La_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱，曲线Ⅲ是中等量 Au 与 La_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱，曲线Ⅳ是较多量 Au 与 La_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱.曲线Ⅱ～Ⅳ分别对应 Au 粒子的粒径为 10 nm，30 nm 和 60 nm.

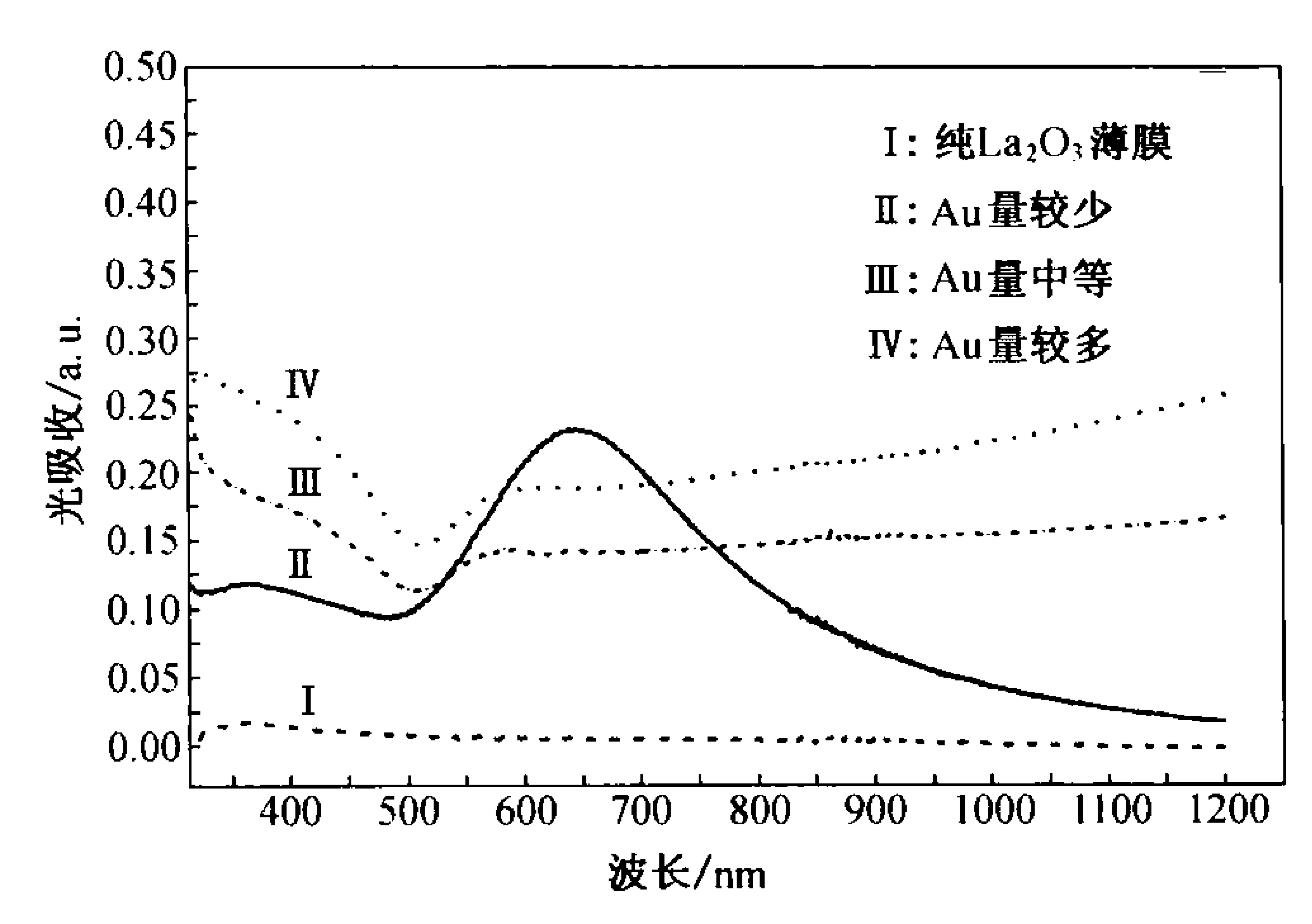


图 5-13 纯 La_2O_3 薄膜及 Au-La_2O_3 薄膜的光吸收谱

从图中可以看到，由于 Au 量的增加，Au-La_2O_3 介质薄膜的光吸收发生明显的变化.当 Au 量很少，薄膜光透过率为 80%时，在光波长 645 nm 附近有吸收峰；当 Au 量较多，透过率为 60%时，吸收峰消失，在光波长 505 nm 附近光吸收最小；当 Au 量再增加，透过率为 50%时，在光波长 510 nm 附近光吸收最小.曲线Ⅲ与Ⅳ的光吸收谷值比为 1∶1.3.

图 5-14 中的曲线Ⅰ是纯 Nd_2O_3 薄膜样品的光吸收谱，曲线Ⅱ是少量 Ag 与 Nd_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱，曲线Ⅲ是中等量 Ag 与 Nd_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱，曲线Ⅳ是较多量 Ag 与 Nd_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱[29].由于 Ag 粒子体积分数和粒径的增加，Ag-Nd_2O_3 介质薄膜的光吸收峰向长波方向移动，从 470 nm 左右移动到 530 nm 左右，再移动到 580 nm 左右.在光吸收区域内，Ag 粒子数量和尺寸的增大引起薄膜光吸收的增加，曲线Ⅱ～Ⅳ的峰值比为 1∶6∶12.7.

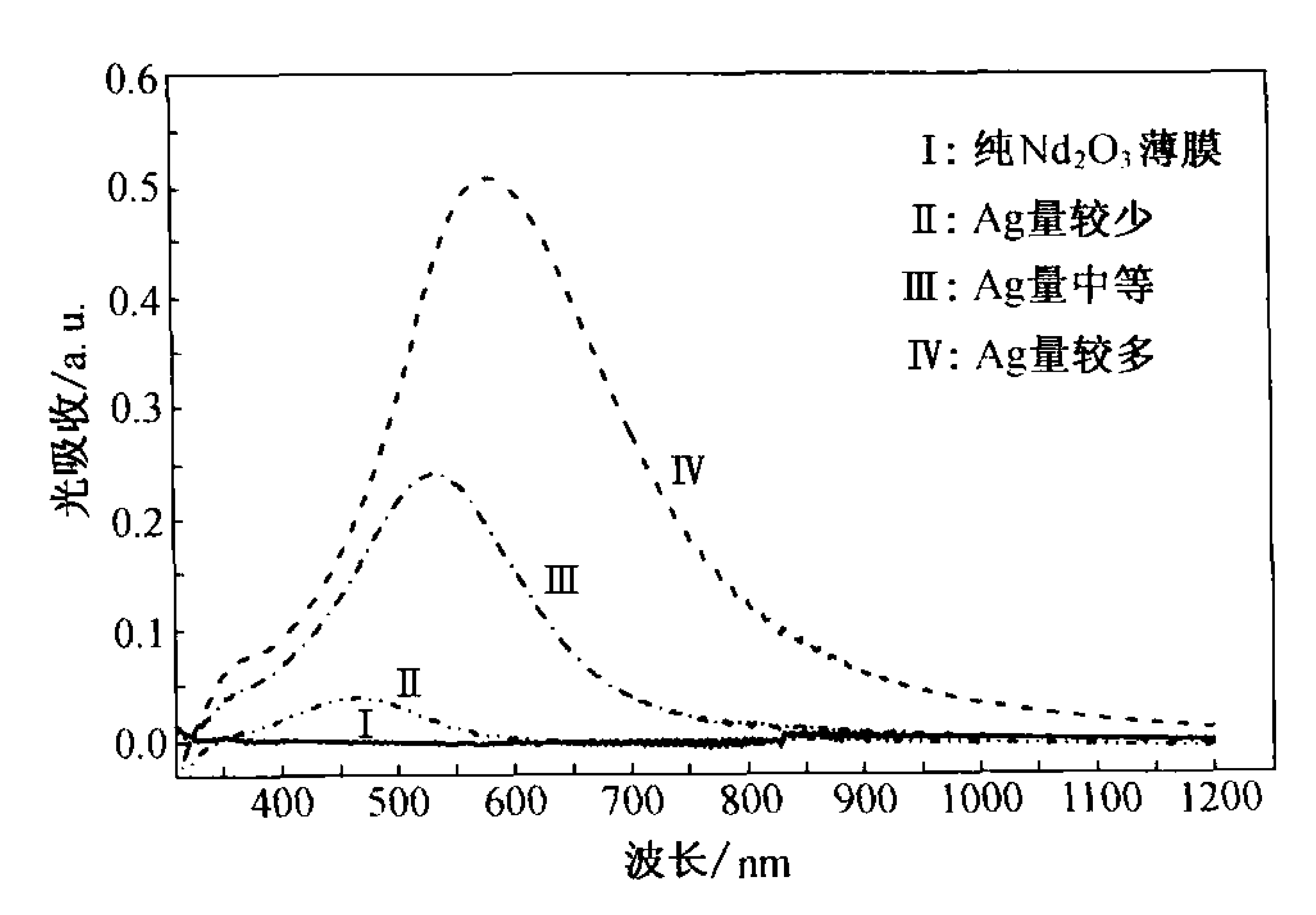
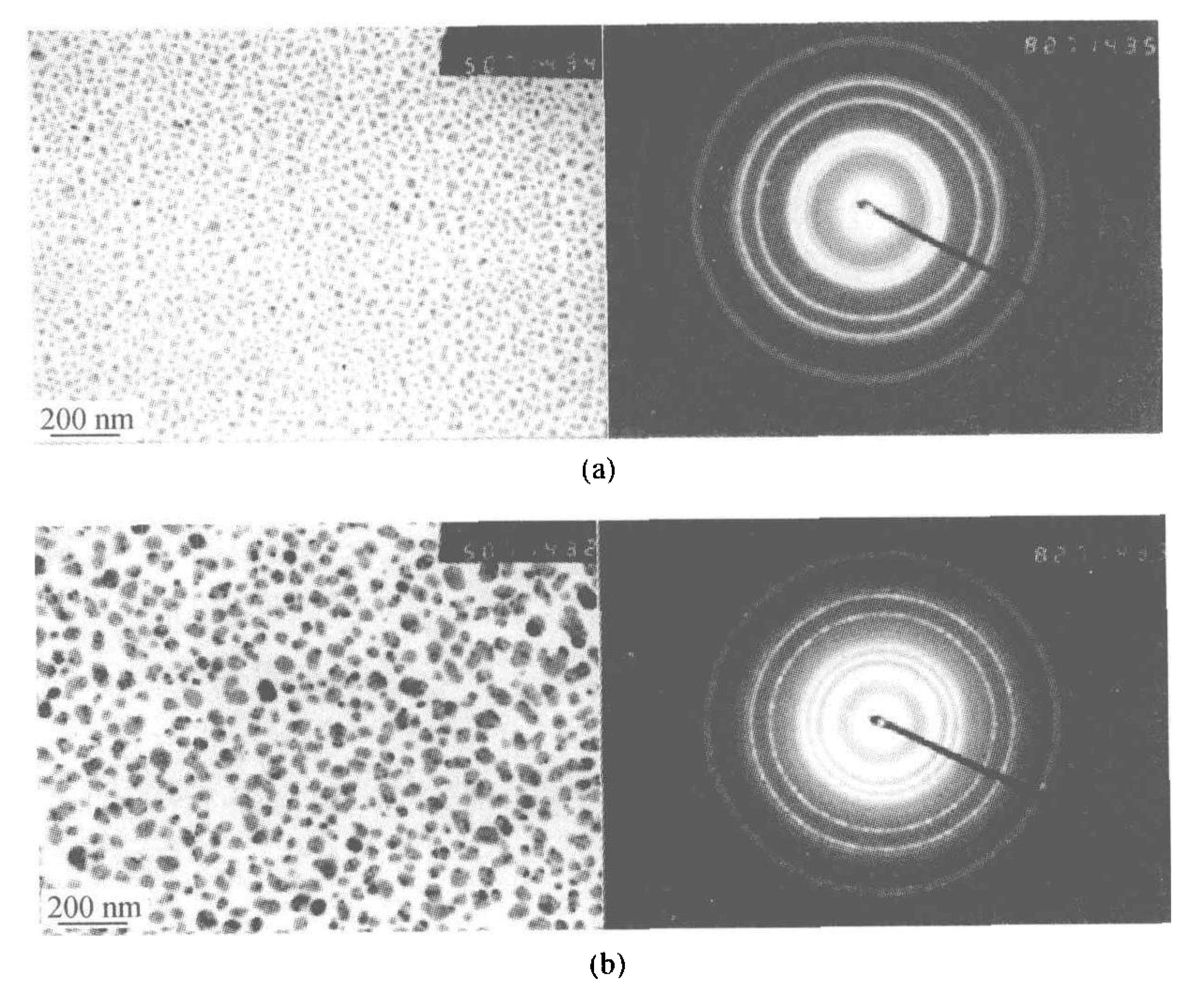


图 5-14 纯 Nd_2O_3 薄膜及 Ag-Nd_2O_3 薄膜的光吸收谱

由图 5-15 所示的 TEM 形貌像和衍射图可以知道，与图 5-14 中曲线Ⅱ对应 Ag 粒子在薄膜中的体积分数较小，约为 20%，粒径约为 20 nm，如图 5-15(a)所示；曲线Ⅳ中 Ag 粒子的体积分数较大，约为 40%，粒径约为 70 nm，如图 5-15(b)所示.



(a)

(b)

图 5-15 Ag-Nd_2O_3 薄膜的 TEM 形貌像和衍射图

(a) Ag 粒子在薄膜中的体积分数较少；(b) Ag 粒子在薄膜中的体积分数较多

图 5-16 是纯 Nd_2O_3 薄膜及 Au-Nd_2O_3 薄膜样品的光吸收谱. 曲线Ⅱ是少量 Au 与 Nd_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱,曲线Ⅲ是中等量 Au 与 Nd_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱,曲线Ⅳ是较多量 Au 与 Nd_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱. 随 Au 粒子体积分数和粒径的增加,Au-Nd_2O_3 介质薄膜的光吸收发生明显的变化. 当 Au 量少,薄膜透过率为 80%时,在光波长 630 nm 附近有吸收峰;当 Au 量中等,透过率为 60%时,吸收峰消失,在光波长 500 nm 附近光吸收最小;当 Au 量再增加,透过率为 50%时,在光波波长 520～610 nm 范围有一个吸收平台,在波长 535 nm 附近光吸收达到谷值,但吸收率比曲线Ⅲ大,曲线Ⅱ与Ⅳ的光吸收谷值相比为 1∶1.7.

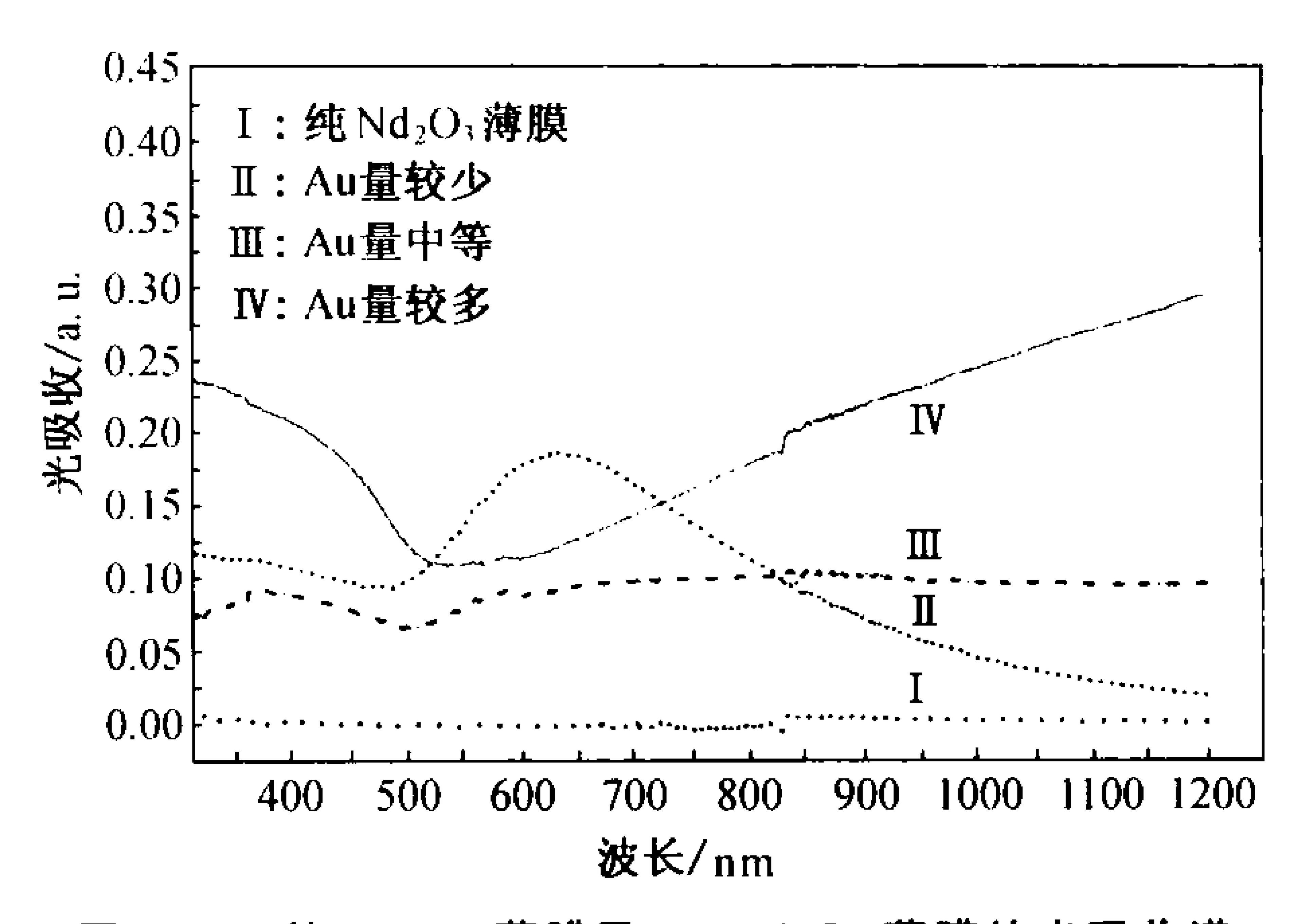


图 5-16 纯 Nd_2O_3 薄膜及 Au-Nd_2O_3 薄膜的光吸收谱

图 5-17 是 Au-Nd_2O_3 薄膜的 TEM 形貌像和衍射图. 由图 5-17(a)可以看到,Au 粒子的体积分数较小,约为 10%,粒径大小约为 10 nm,它与图 5-16 中的曲线Ⅱ对应. 图 5-17(b)反映出,当 Au 量的增加形成迷津结构的准连续 Au 膜时,样品接近 Au 薄膜的多晶衍射,它对应图 5-16 中的曲线Ⅳ.

图 5-18 是纯 Sm_2O_3 薄膜及 Ag-Sm_2O_3 薄膜的光吸收谱. 曲线Ⅰ是纯 Sm_2O_3 薄膜样品的光吸收谱,由于真空蒸发沉积的 Sm 较多,氧化后形成的 Sm_2O_3 薄膜的透过率没有恢复到 100%,造成薄膜有少量光吸收,表现为曲线Ⅰ没有接近零. 曲线Ⅱ是少量 Ag 与 Sm_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱,曲线Ⅲ是中等量 Ag 与 Sm_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱,曲线Ⅳ是较多量 Ag 与 Sm_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱.

从图 5-18 可以看到,随着 Ag 量的增加,Ag-Sm_2O_3 介质薄膜的光吸收峰向长波方向移动,从 480 nm 左右移动到 540 nm 左右,再移动到 590 nm 左右. Ag 粒子数量和尺寸的增大引起吸收的增加,曲线Ⅱ～Ⅳ的光吸收峰值比为 1∶1.7∶2.1.

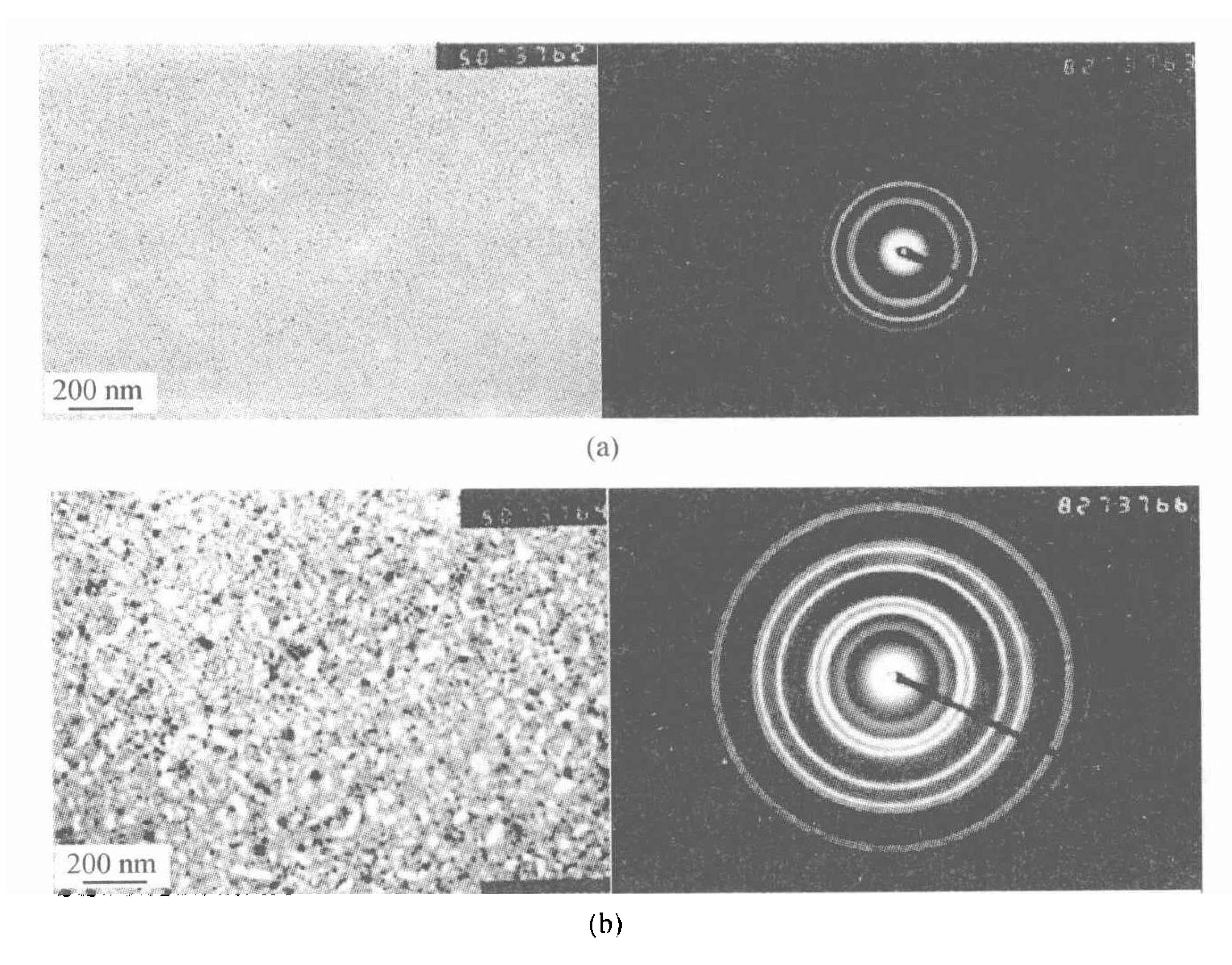


图 5-17 Au-Nd_2O_3 薄膜的 TEM 形貌像和衍射图

(a) Au 粒子在薄膜中的体积分数较少;(b) Au 粒子在薄膜中的体积分数较多

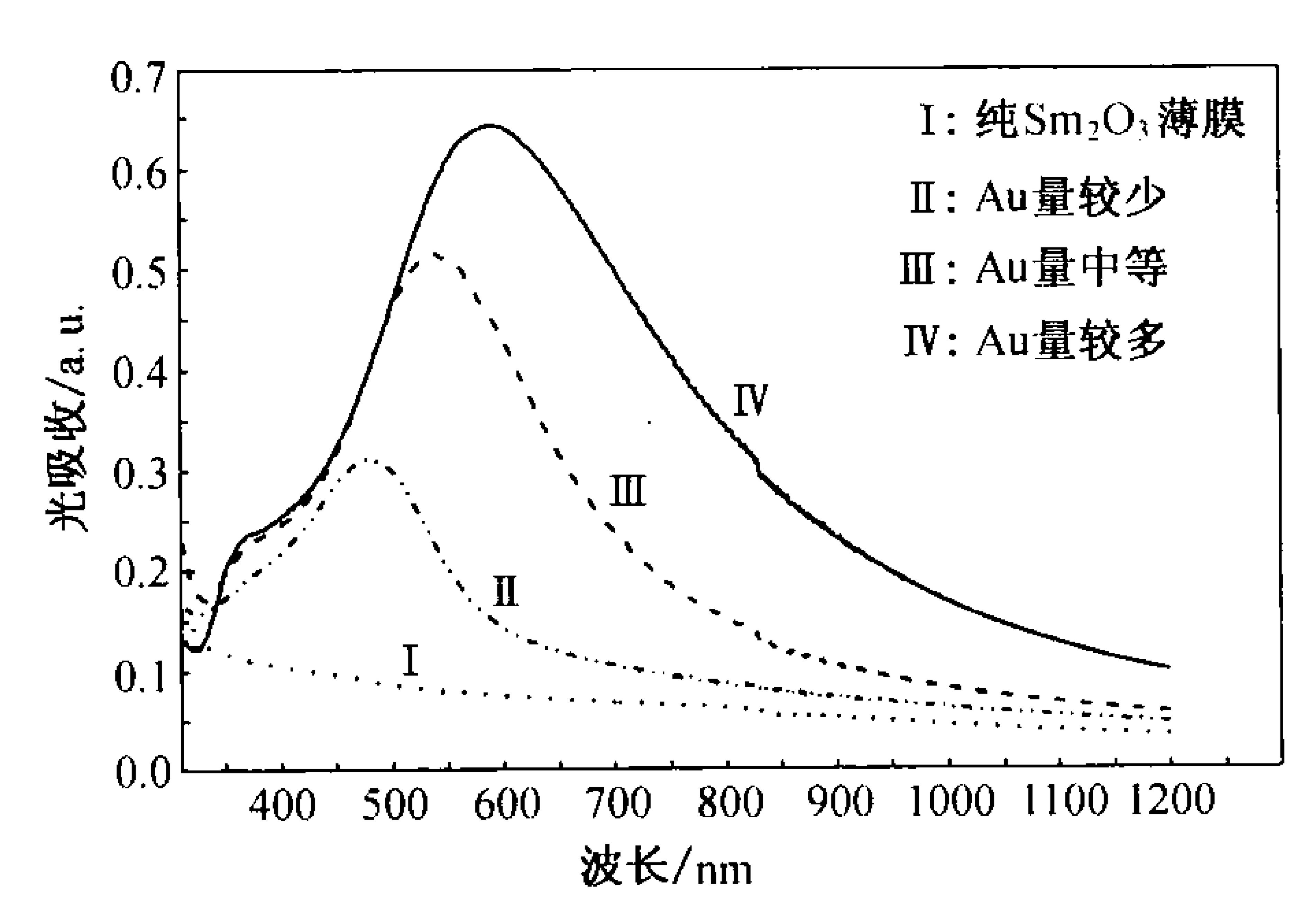


图 5-18 纯 Sm_2O_3 薄膜及 Ag-Sm_2O_3 薄膜的光吸收谱

图 5-19 是纯 Sm_2O_3 薄膜及 Au-Sm_2O_3 薄膜样品的光吸收谱. 曲线Ⅱ是少量 Au 与 Sm_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱,曲线Ⅲ是中等量 Au 与 Sm_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱,曲线Ⅳ是较多量 Au 与 Sm_2O_3 构成的薄膜样品光吸收谱.

从图 5-19 可以看到,随着 Au 量的增加,Au-Sm_2O_3 介质薄膜的光吸收峰向长

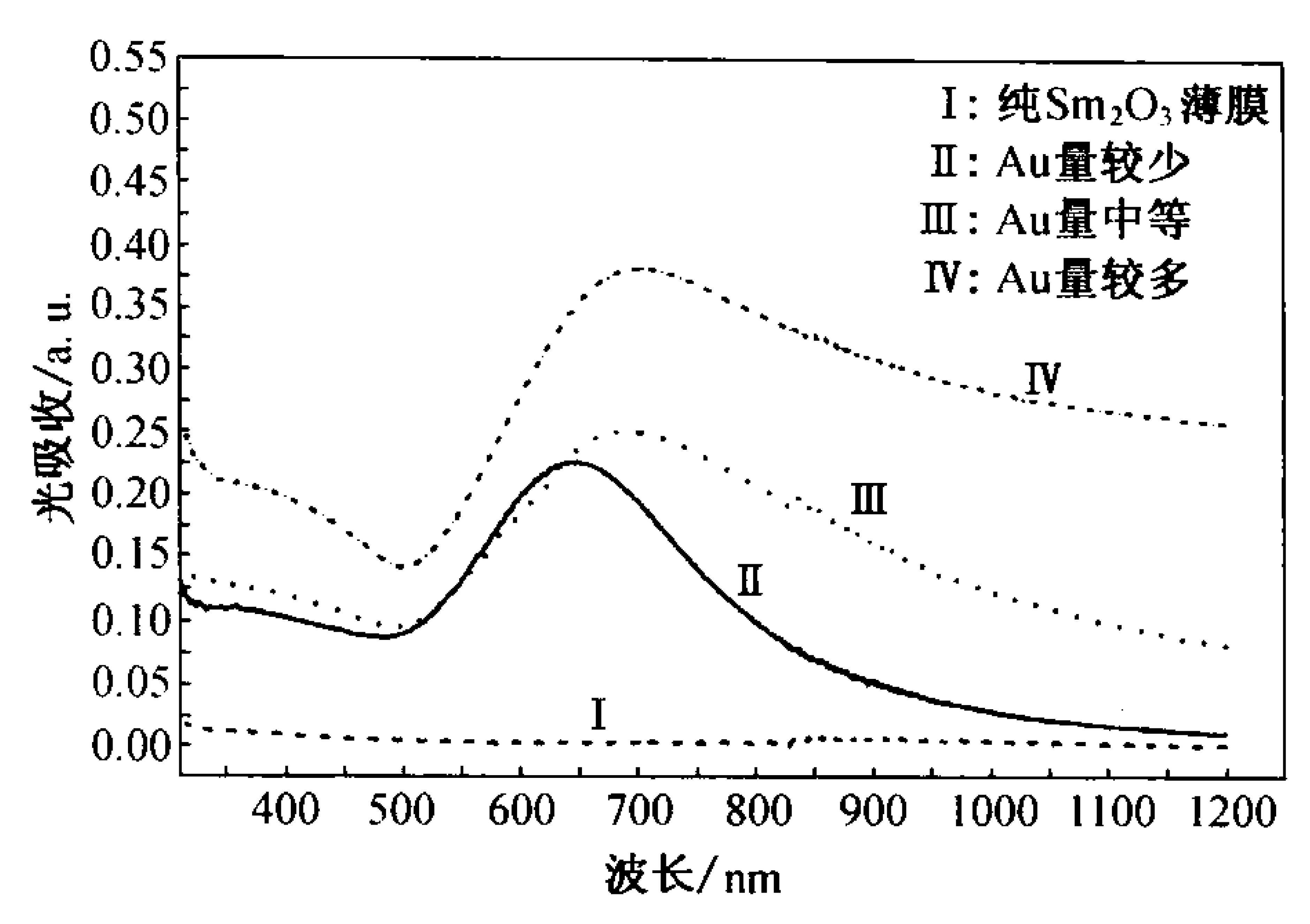


图 5-19 纯 Sm_2O_3 薄膜及 Au-Sm_2O_3 薄膜的光吸收谱

波方向移动，从 650 nm 附近移动到 690 nm 左右，再移动到 700 nm 附近，移动值分别为 40 nm 和 10 nm，移动幅度减小. Au 粒子数量和尺寸的增大引起吸收的增加，曲线Ⅱ～Ⅳ的光吸收峰值比为 1∶1.1∶1.7.

5.3.2 金银纳米粒子与稀土氧化物相互作用

上文已提到当光照射到固体材料表面时，由于光子与固体内原子(离子)或电子之间的相互作用，可发生光子的吸收，金属纳米粒子在可见光波段展现出很强的光吸收特性[30]. 现在以 Ag-Nd_2O_3 为例，讨论金银纳米粒子与稀土氧化物间的相互作用.

在图 5-14 中，Nd_2O_3 薄膜在光波长 310～1200 nm 区域中没有光吸收峰出现(曲线Ⅰ)，沉积了 Ag 纳米粒子后，在 470 nm 左右出现吸收峰(曲线Ⅱ)，对比曲线Ⅰ和Ⅱ，可以认为吸收峰的出现是由 Ag 纳米粒子的出现引起的. 由于 Ag 粒子的出现，光子作用在薄膜表面导致了 Ag 纳米粒子表面等离子激元共振吸收[31].

随着 Ag 粒子体积分数的增加和尺寸的增大，光吸收峰向长波方向移动，同时吸收峰随着 Ag 粒子体积分数和尺寸的增加变宽、变高(曲线Ⅱ～Ⅳ). 当 Ag 粒子的体积分数很小(小于 5%)时，可以忽略体积分数对光吸收峰的影响，只考虑介质的折射系数和金属粒子的等离子激元频率对光吸收峰的影响. 但是当粒子的体积分数大于 5%时，由于体积分数的增大使光吸收峰的位置和强度产生较为明显的变化，因此需要考虑粒子体积分数对光吸收的影响. 文献[32]提出了由于 Ag 粒子大小和数量的增加而导致光吸收峰向长波方向移动的现象.

然而介质对埋藏于其中的金属粒子的光吸收有不可忽视的作用. 介质 Nd_2O_3 的介电常数将影响埋藏于其中的 Ag 纳米粒子表面电场分布，改变 Ag 纳米粒子表面电子气的形状，从而改变 Ag 纳米粒子表面等离子激元共振吸收. Nd_2O_3 的光折

射系数也将对薄膜的光吸收系数有影响.

根据修正的 M-G 有效介质理论[10]，可以导出下式[33]来理解 Ag-Nd_2O_3 复合介质薄膜的光吸收系数 α：

$$\alpha = \frac{18\pi p n_0^3}{\lambda(1-p)^2}\varepsilon_2\left(\varepsilon_1 + \frac{2+p}{1-p}n_0^2\right)^2 + \varepsilon_2^2, \tag{5-24}$$

式中 p 是 Ag 粒子的体积分数，n_0 是 Nd_2O_3 薄膜的折射系数，λ 是入射光波长，ε_1 和 ε_2 分别是介质介电常数 ε_i 的实部和虚部.

由式(5-24)可以看到，随着 p 的增大，对于相同的入射光波长，α 增大. 这与实验结果是一致的. 但是 Ag 量不可以无限制地增大，如果 Ag 量继续增大，Ag 粒子将不再以孤立的岛状埋藏在介质中，而是连在一起，这时的光吸收将不再是 Ag 粒子的光吸收，而是 Ag 块体的光吸收了.

Ag 纳米粒子中的等离子激元产生的强电场加强了 Nd_2O_3 薄膜的光吸收[34]；同时，粒子尺寸分布不均匀等因素是造成光吸收峰展宽的原因. 由于 Nd_2O_3 介质在光波长 310～1200 nm 范围内没有吸收峰，所以不存在介质中的电子从价带顶到导带底之间的带际激发，而且杂质激发较小，因此介质复折射率的虚部较小，可以只取实数部分.

已知 $\hbar\omega_p = 9.07$ eV[35]，从图 5-15(a)估算出 $p = 20\%$；再设 $\varepsilon_i = 3.1$，由式(5-23)计算得到 $\hbar\omega_0 = 2.63$ eV，对应于光波长 472 nm，这与实验结果 470 nm 基本吻合. 从图 5-15(b)估算出 $p = 40\%$，计算得到 $\hbar\omega_0 = 2.48$ eV，对应光波长 501 nm，与实验结果 580 nm 相差较大，这是因为当粒子的尺寸超过 30 nm 后，光散射效应将不可忽略. 根据 M-G 有效介质理论，光散射系数 S 可以表述为[36]

$$S = p\,\frac{4\pi n_s}{\lambda}\left(\frac{2\pi r n_s}{\lambda}\right)^3 |a|^2, \tag{5-25}$$

式中

$$a = \frac{N_m^2 - n_s^2}{N_m^2 + 2n_s^2}, \tag{5-26}$$

N_m 为金属纳米粒子的复折射率，n_s 为介质复折射率的实部，λ 为入射光波长.

对式(5-25)进行以下分析，来比较粒子的半径 r，λ 和 p 对光散射的影响程度：

(1) 相同的 r 和 λ，不同的 p 情况. 取 $p = 20\%$ 对应的光散射系数为 S_1，$p = 40\%$ 对应的散射系数为 S_2，得到 $S_1/S_2 = 0.5$，即 r 和 λ 不变时，p 增加 100%，S 增加 100%.

(2) 相同的 r 和 p，不同的 λ 情况. 取 $\lambda = 470$ nm 对应的光散射系数为 S_1，$\lambda = 580$ nm 对应的散射系数为 S_2，得到 $S_1/S_2 = 1.9$，即 r 和 p 不变时，λ 增加 23.4%，S 减小 47%.

(3) 相同的 λ 和 p，不同的 r 情况. 取 $r = 20$ nm 对应的光散射系数为 S_1，$r =$

70 nm 对应的散射系数为 S_2，得到 $S_1/S_2=0.023$，即 λ 和 p 不变时，r 增加 250%，S 约增加 4200%.

从上面的分析看到，金属纳米粒子半径（尤其是在大粒子的情况，即当粒子尺寸超过 30 nm 时）是影响光散射系数的最主要的因素；同时还看到，金属纳米粒子半径对光波中短波段的光散射系数的影响比对长波段的影响相对要大. 光散射增大，使光吸收减弱. 考虑到光散射效应，对共振吸收峰取一个修正值 g. 令 $g=0.86$，重新计算得到：

（1）Ag 量中等的 $Ag\text{-}Nd_2O_3$ 薄膜样品，取 Ag 粒子的体积分数 $p=30\%$，计算得到修正后的光吸收峰对应的能量 $\hbar\omega_0^*=g\hbar\omega_0\approx2.33$ eV，对应于 $\lambda\approx530$ nm；而修正前的光吸收峰对应的能量 $\hbar\omega_0\approx2.71$ eV，对应于 $\lambda\approx457$ nm. 由图 5-14 中对应曲线Ⅲ可知，修正后的理论计算与实验结果吻合.

（2）对于 Ag 量多的 $Ag\text{-}Nd_2O_3$ 薄膜样品，$p=40\%$，计算得 $\hbar\omega_0^*=g\hbar\omega_0\approx2.13$ eV，对应于 $\lambda\approx580$ nm；而 $\hbar\omega_0=2.48$ eV，对应于 $\lambda=501$ nm. 由图 5-14 中对应曲线Ⅳ可知，修正后的理论计算与实验结果吻合.

从上面的分析和计算可以看到，考虑了光散射效应后，理论计算结果能更好地符合实验结果. 这表明当粒子的尺寸超过 30 nm 后，光散射效应对金属纳米粒子的光吸收有不可忽视的影响.

Au 与 Ag 纳米粒子有类似的性质. 金属纳米粒子与稀土氧化物介质构成的薄膜，其光吸收除了与金属粒子的等离子激元频率有关，还与金属粒子所埋藏的介质的介电常数、金属粒子体积分数、粒子尺寸大小等因素密切相关. 实验得到的不同薄膜光吸收曲线是这些因素综合作用的结果.

总之，通过光吸收实验研究得知，Ag 或 Au 纳米粒子的稀土氧化物复合薄膜（$Ag\text{-}La_2O_3$，$Ag\text{-}Nd_2O_3$，$Ag\text{-}Sm_2O_3$，$Au\text{-}La_2O_3$，$Au\text{-}Nd_2O_3$ 和 $Au\text{-}Sm_2O_3$），在光波长为 310～1200 nm 范围内出现吸收峰；Ag 纳米粒子-稀土氧化物薄膜和 $Au\text{-}Sm_2O_3$ 薄膜的光吸收峰位置随 Ag 或 Au 粒子大小、数量的增加向长波方向红移；而 $Au\text{-}La_2O_3$ 和 $Au\text{-}Nd_2O_3$ 薄膜的光吸收随 Au 量的增大变为金属性光吸收. Ag 或 Au 粒子与稀土氧化物之间的相互作用是影响薄膜光吸收特性的主要原因.

§5.4　金属纳米粒子-半导体薄膜在电场作用下的光吸收特性

若在薄膜厚度方向加上一个直流电压，那么在电场作用下薄膜的光学吸收特性将会发生变化. 对该问题的研究，有助于加深对薄膜材料的能带结构、光对薄膜中电子的激发过程以及第七章将讨论的内场助光电发射现象的理解. 本节将以 Ag-BaO 薄膜为例来说明金属纳米粒子-半导体薄膜在电场作用下的光吸收特性.

5.4.1 薄膜在电场作用下的近紫外波段光吸收增强现象

在带有 SnO_2 透明导电层的玻璃基底上真空蒸发沉积制备一层厚度约为 100 nm、经超额 Ba 激活的 Ag-BaO 复合薄膜，并在其上再沉积一薄层 Ag 薄膜，得到 SnO_2/Ag-BaO/Ag 三明治结构（结构示意图参见图 7-16）. 其中，Ag 薄膜和 SnO_2 层分别作为上、下电极，引出后与外电路连接，向薄膜提供垂直表面电场. 一般地，Ag 薄膜电极的厚度控制在既能通过该电极使复合薄膜表面加载电场，电极本身又具有较好的光透过率.

采用与上述基本相同的方法，把 BaO 薄膜（厚度在 100 nm 左右）制备在带有 SnO_2 透明导电层的玻璃基底上，经超额 Ba 激活后，再在 BaO 半导体表面真空蒸发沉积一薄层 Ag 薄膜，得到 SnO_2/BaO/Ag 三明治结构，其中 Ag 薄膜和 SnO_2 层分别作为上、下电极.

样品暴露于大气后置入光吸收谱仪，并在参考光路中放入沉积有 Ag 薄膜的、带有 SnO_2 透明导电层的玻璃，以扣除玻璃基底和上、下电极对光吸收的影响. 图 5-20 为 Ag-BaO 薄膜在内电场作用下的光吸收特性，曲线 Ⅰ～Ⅲ 对应的电场强度 E 分别为 0 V/cm，1.5×10^6 V/cm，3.0×10^6 V/cm.

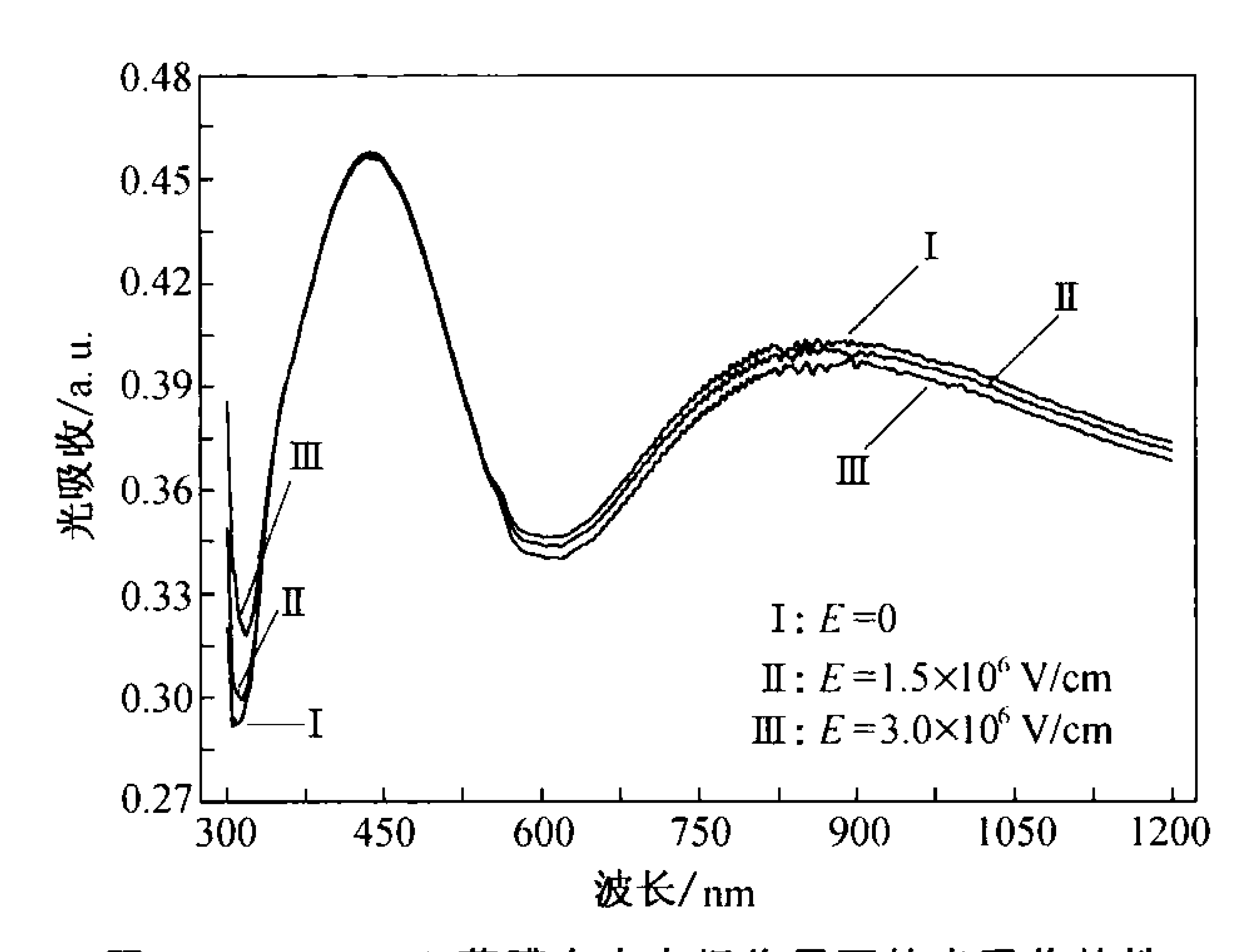


图 5-20 Ag-BaO 薄膜在内电场作用下的光吸收特性

为了看得清楚，将电场作用下复合薄膜在近紫外波段的吸收谱线放大后示于图 5-21. 由图 5-20 和 5-21 可见，随着电场强度的增大，复合薄膜在近紫外波段的光吸收逐渐增强，而在近红外波段的光吸收则呈减小趋势.

张琦锋[37]对 BaO 半导体薄膜在电场作用下的光吸收特性进行了测试. 图 5-22 为在垂直表面内电场作用下的近紫外光吸收谱. 图中曲线 Ⅰ 为不加电场的吸收光谱，曲线 Ⅱ～Ⅳ 为加内电场作用时的吸收谱，对应的电场强度 E 分别为 2×10^6 V/cm，

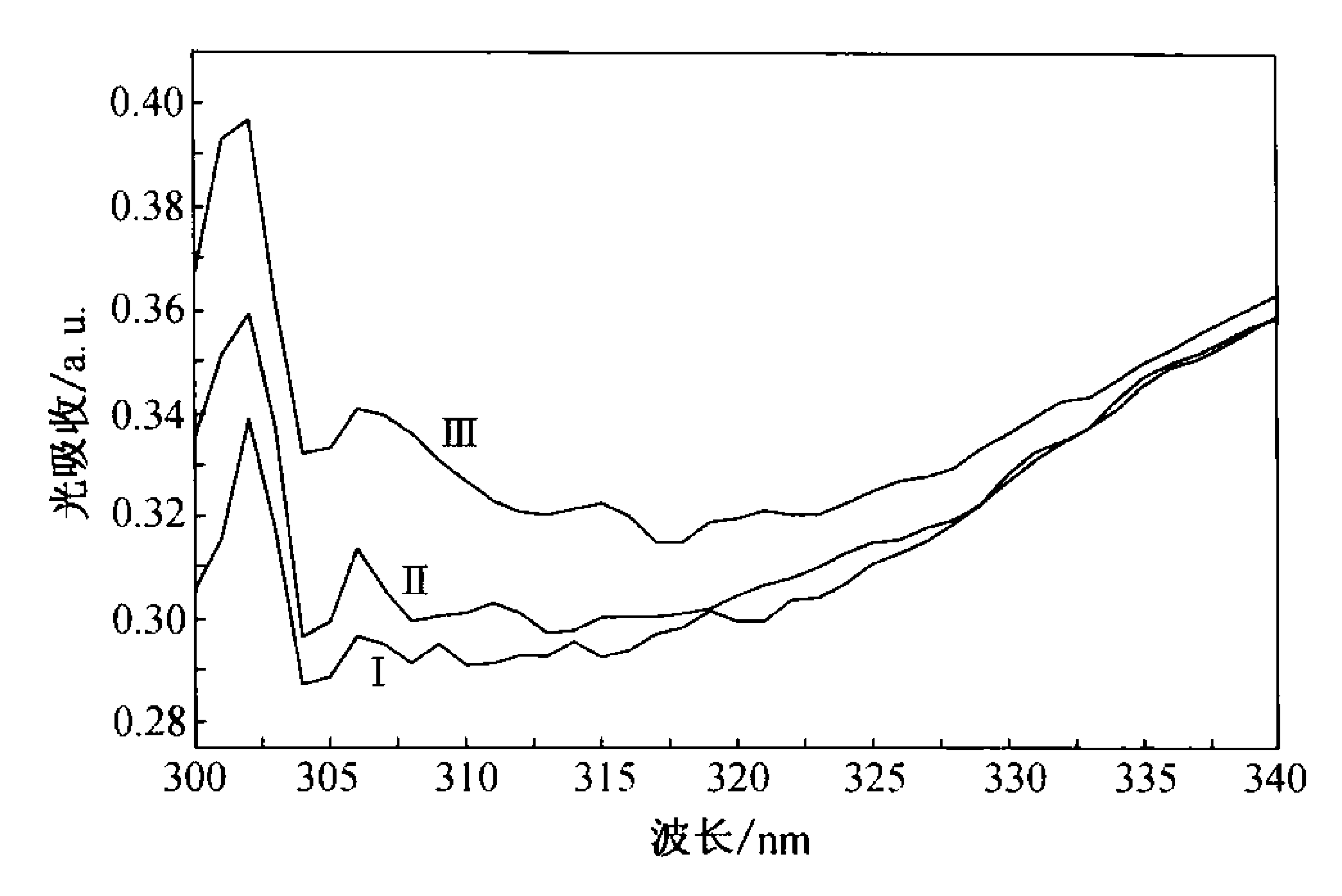


图 5-21 Ag-BaO 薄膜在内电场作用下的近紫外波段光吸收特性

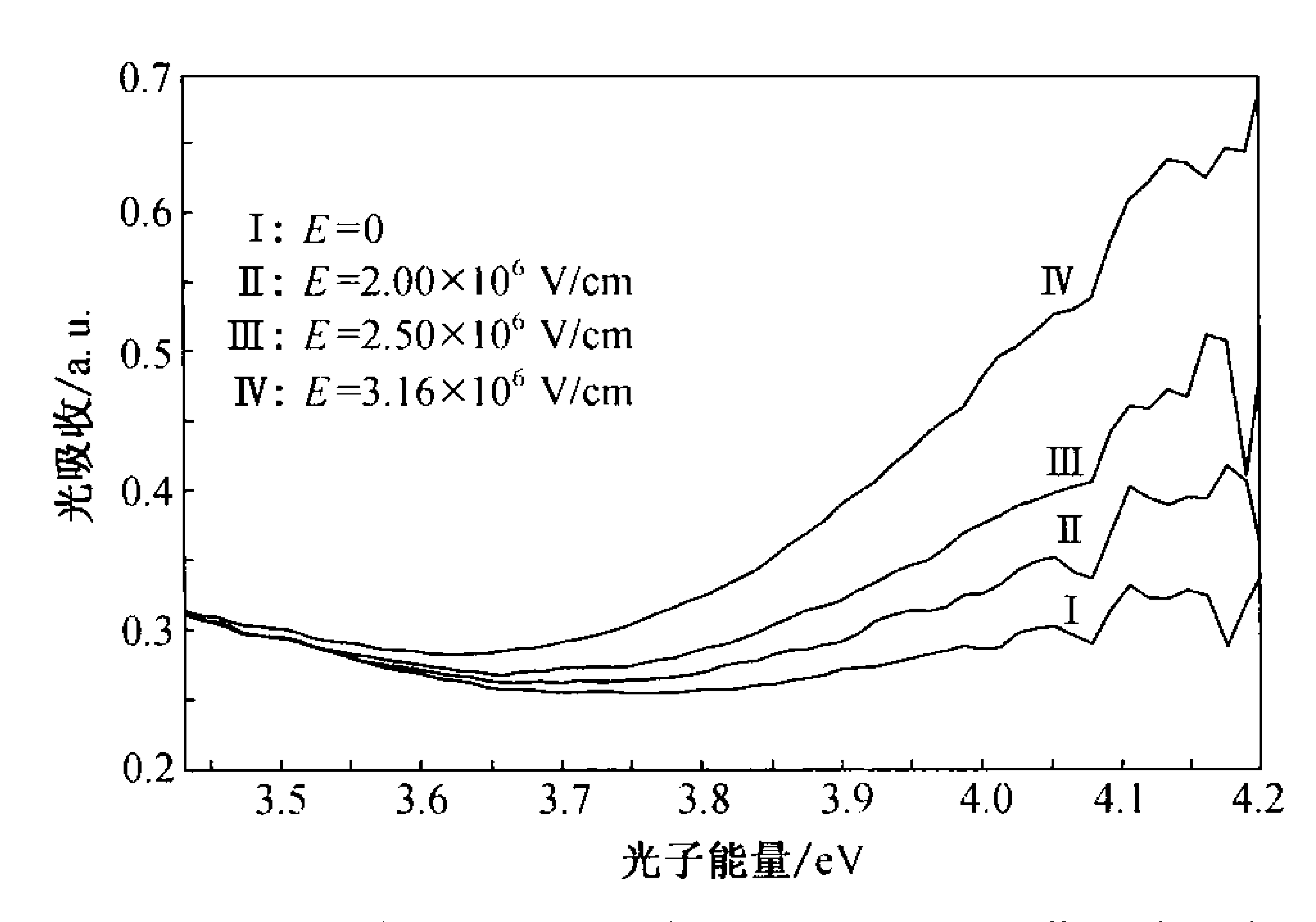


图 5-22 BaO 半导体薄膜在垂直表面内电场作用下的近紫外波段光吸收特性

2.5×10^6 V/cm 和 3.16×10^6 V/cm. 实验结果表明，BaO 半导体薄膜在近紫外波段的光吸收随电场强度的增大而增强.

在电场作用下，BaO 薄膜在近紫外波段的光吸收随电场强度的增大而增强，这与图 5-21 所示 Ag-BaO 薄膜的光吸收特性相似. 因此，通过考察 BaO 半导体薄膜，可以理解这类薄膜在垂直表面内电场作用下近紫外波段光学吸收的行为机理.

当光照射到半导体材料表面时，材料体内价带电子受到能量大于禁带宽度的光子激发后，将产生带间跃迁而进入导带，此过程即为本征吸收. 准经典理论认为，由于禁带中没有电子存在，因此理想半导体对能量小于禁带宽度的光子不能产生本征吸收.

然而，按照量子力学的观点，由于隧道效应的存在，在禁带中出现电子的概率并不为零. 尽管通常情况下电子隧穿效应引起的光吸收小到可以被忽略不计，但在

某些情况下也会对半导体材料的光学性能产生显著影响. Franz-Keldysh 效应指出[38,39],当在半导体上加内电场时,其能带将发生倾斜,如图 5-23 所示. 价带中的电子在带隙中出现的概率由一个指数衰减的波函数描述;随着电场的增强,能带倾斜加剧且导致隧道距离缩短,带隙中电子波函数的重叠度增大. 因此,电场的存在将使电子以较大的概率隧穿带间势垒,且在带隙中某处发现电子的概率随着电场的增强而增大. 从光吸收的角度看,电场作用下使能量小于禁带宽度的光子引起的电子吸收跃迁成为可能,并表现为电场作用下半导体的本征吸收限向低光子能量方向红移. 由此可见,电场存在时半导体对能量小于禁带宽度的光子的吸收是由于隧道效应发挥了较大作用[40].

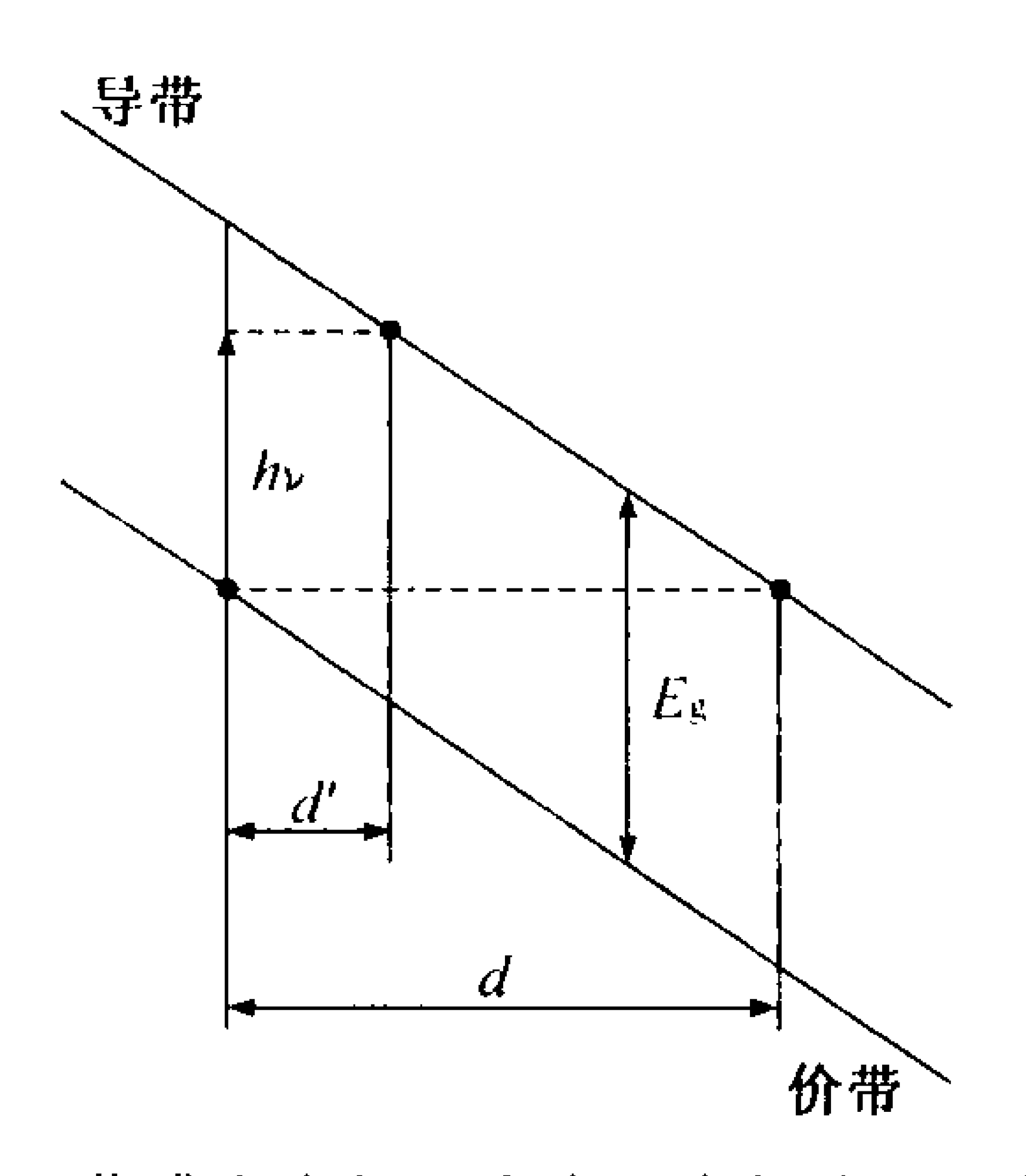


图 5-23 BaO 薄膜在内加垂直表面电场作用下的能带倾斜

由于电场作用下电子在带隙中出现的概率用指数衰减函数描述,价带电子进入导带则必须隧道贯穿一个如图 5-23 所示的三角形势垒. 无光子参与时,该三角形势垒高度在数值上等于禁带宽度 E_g,势垒宽度 d 由电场强度 E 决定,其关系为

$$d = E_g/eE, \tag{5-27}$$

式中 e 为电子电量.

当价带电子吸收一个能量为 $h\nu$ 的光子时,等效势垒高度变为 $E_g-h\nu$,相应的势垒宽度为

$$d' = (E_g - h\nu)/eE. \tag{5-28}$$

该式表明,势垒宽度将随电场的增强而减小,势垒高度因光子能量的"协助"而降低,故有光子参与时的电子隧穿概率比无光子作用时的概率大得多,从而使能量小于禁带宽度的光子引起的电子跃迁成为可能.

从量子力学的隧道效应理论出发,通过薛定谔(Schrödinger)方程求解电场作用下禁带中电子的衰减波函数,可以得到光吸收系数与入射光子能量及电场强度之间的关系表达式. 当 $h\nu<E_g$ 时,Franz 和 Keldysh 给出了直接跃迁吸收系数[27]

$$\alpha(h\nu,E)=\beta\exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_r}(E_g-h\nu)^{3/2}}{3heE}\right]+\alpha_0(h\nu),\tag{5-29}$$

式中 β 为比例系数，α_0 为零场作用时的光吸收系数，α_0 与半导体中存在的杂质和缺陷引起的局域电场、杂质能级和价带电子的热激发等因素有关，m_r 是电子的折合质量，它由电子的有效质量 m_e^* 和空穴的有效质量 m_h^* 共同决定：

$$\frac{1}{m_r}=\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}.\tag{5-30}$$

因此，有电场作用时，半导体材料对能量小于禁带宽度 E_g 的光子的吸收随 $h\nu$ 的降低近似按指数规律减小. 而当样品受到某一固定能量的光子激发时，其吸收将随电场的增强而增大，图 5-22 所示实验曲线的变化趋势基本上体现了这一规律.

BaO 样品属于金属氧化物半导体薄膜材料，其禁带宽度为 3.8 eV，样品暴露于大气后将与 CO_2 和水汽作用而部分地生成 $BaCO_3$ 和 $Ba(OH)_2$，相应的禁带宽度会有所增大，取 $E_g=4$ eV. 下面我们将讨论 BaO 薄膜样品对能量为 3.76 eV(对应的波长为 330 nm)的光子的吸收情况，此时条件 $h\nu<E_g$ 成立，电场作用下直接跃迁吸收系数 α 随电场的变化由式(5-29)描述，其中 β 与 α_0 由该激发条件下的实验数据得到，取值分别为 $\beta=0.64$ 和 $\alpha_0=0.255$. 为讨论问题方便起见，取 m_r 近似等于电子的静止质量. 图 5-24 为吸收系数随内电场强度的变化情况，图中按近似指数规律增长的曲线为理论拟合结果，与实验数据基本吻合. 可见，在光子能量小于禁带宽度的光谱范围内，电场对 BaO 半导体薄膜光吸收性能的影响可由 Franz-Keldysh 效应得到很好的解释. 文献[41]～[48]分别报道了 Si，Ge，GaAs，CdS，GaP，ZnSe，InP 和 GaInAsP 等半导体材料中的 Franz-Keldysh 效应. 这里所观察到的 BaO 薄膜的电致吸收边红移现象也是金属氧化物半导体中存在 Franz-Keldysh 效应的一个例子.

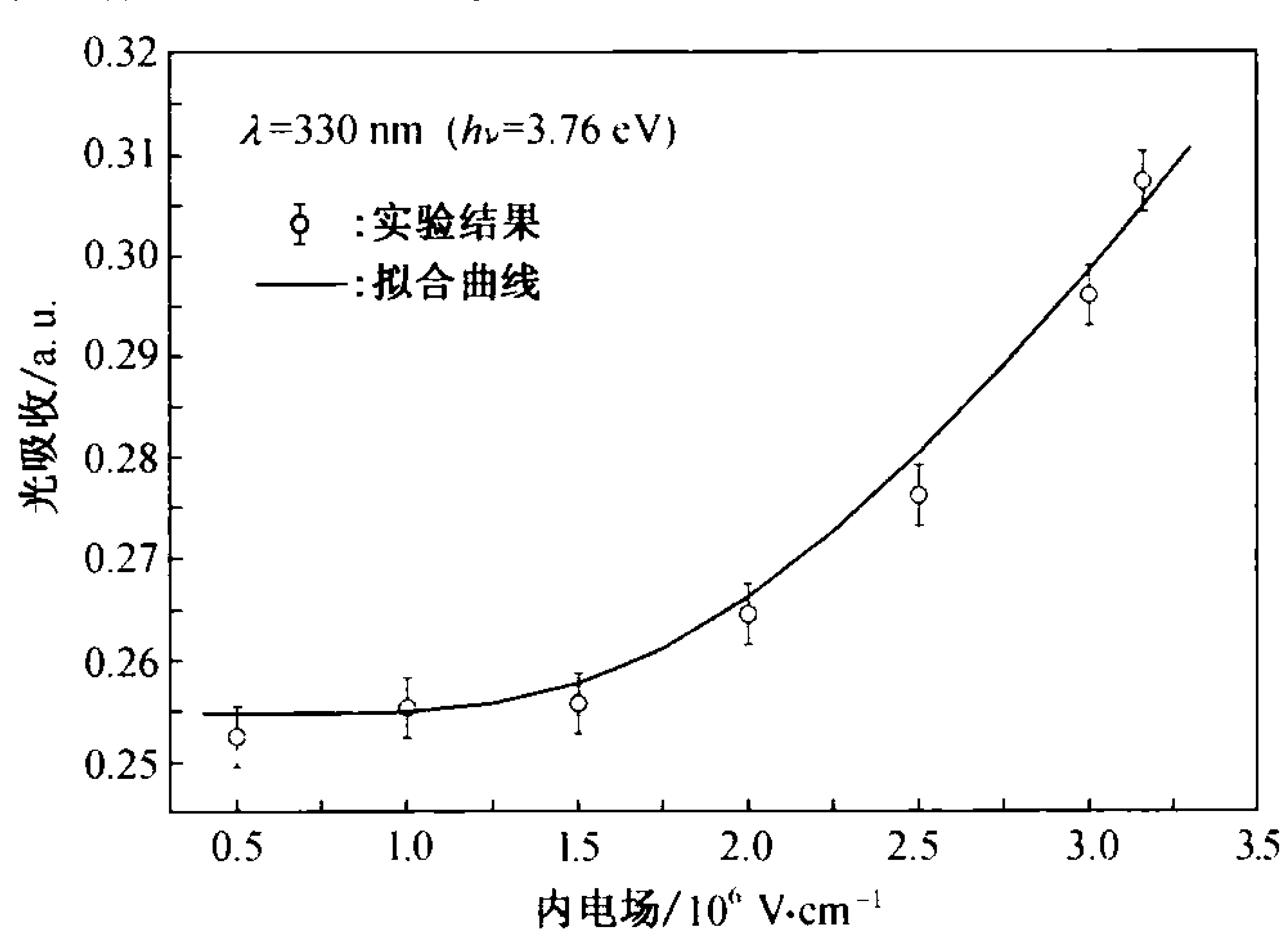


图 5-24 BaO 薄膜光吸收系数随内电场强度变化的关系曲线

当半导体样品受到能量 $h\nu > E_g$ 的光子激发时，将产生电子从价带到导带的带间跃迁，此时电场对吸收系数的影响比较复杂. 斯塔克(Stark)效应表明[49]，半导体材料处于强电场时会因电子云的极化而出现能级分裂，其电子能谱由一系列等距离的能级组成，且分裂间隔大小与电场强度成正比. 因此，当 $h\nu > E_g$ 时，光吸收过程会涉及电子在这些分裂能级间的跃迁，从而使吸收系数与光子能量的关系曲线包含有起伏变化的成分. 由于能级分裂程度与电场强度直接相关，因此电场强度的增大将会导致吸收谱中起伏幅度和宽度的增加. 图 5-25 为不同电场强度作用下 BaO 薄膜样品在 $h\nu > E_g$ 波段的吸收谱图，其中实线所对应的场强为 3.16×10^6 V/cm，虚线所对应的场强为 2×10^6 V/cm，为突出电场的影响，纵坐标选取为垂直电场作用时的吸收系数与零场时的吸收系数之差 $\Delta\alpha$.

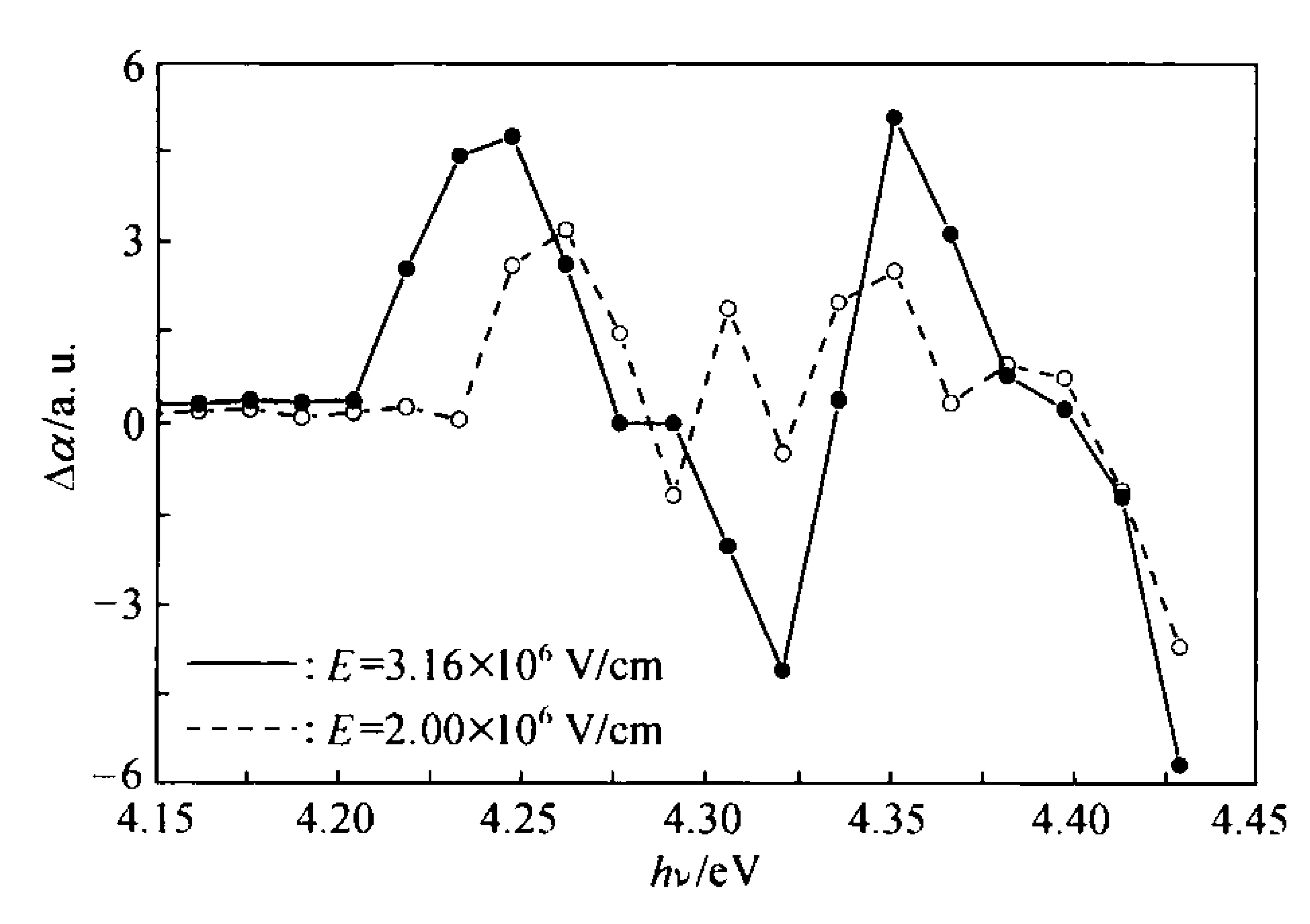


图 5-25 BaO 薄膜在电场作用下与零场时的吸收系数之差的关系曲线

5.4.2 薄膜在电场作用下的近红外波段光吸收特性

如图 5-20 所示的实验结果表明，经超额 Ba 激活的 Ag-BaO 复合薄膜的长波吸收性能受到电场的影响，薄膜在近红外波段的吸收随内加电场的增强而减小，这与强场作用下 BaO 半导体介质中的杂质电离有关[50].

BaO 半导体介质中杂质能级的产生归因于超额 Ba 在半导体中形成以氧离子(负离子)缺位为主的点缺陷而使电子陷落其中. 图 5-26(a)为电子陷落于负离子缺位中的等效物理模型，相当于处在三维势阱中的自由电子，势阱深度由束缚电子与正离子间的库仑作用决定. 当薄膜样品处于足够强的电场中时，电场势与库仑势相互作用的结果使得势阱沿着电场方向发生倾斜，如图 5-26(b)所示. 势阱的倾斜导致势阱靠近正电势一侧的深度降低，对于处于其中的电子而言，跳出势阱或隧穿势阱壁垒的概率增加，部分电子有可能最终脱离正离子的束缚而成为自由电子. 这种半导体中施主能级上的束缚电子与正离子间的离解，即我们常说的杂质电离，其物

理本质是负离子缺位中的束缚电子与正离子间的作用随电场的增强而减弱.

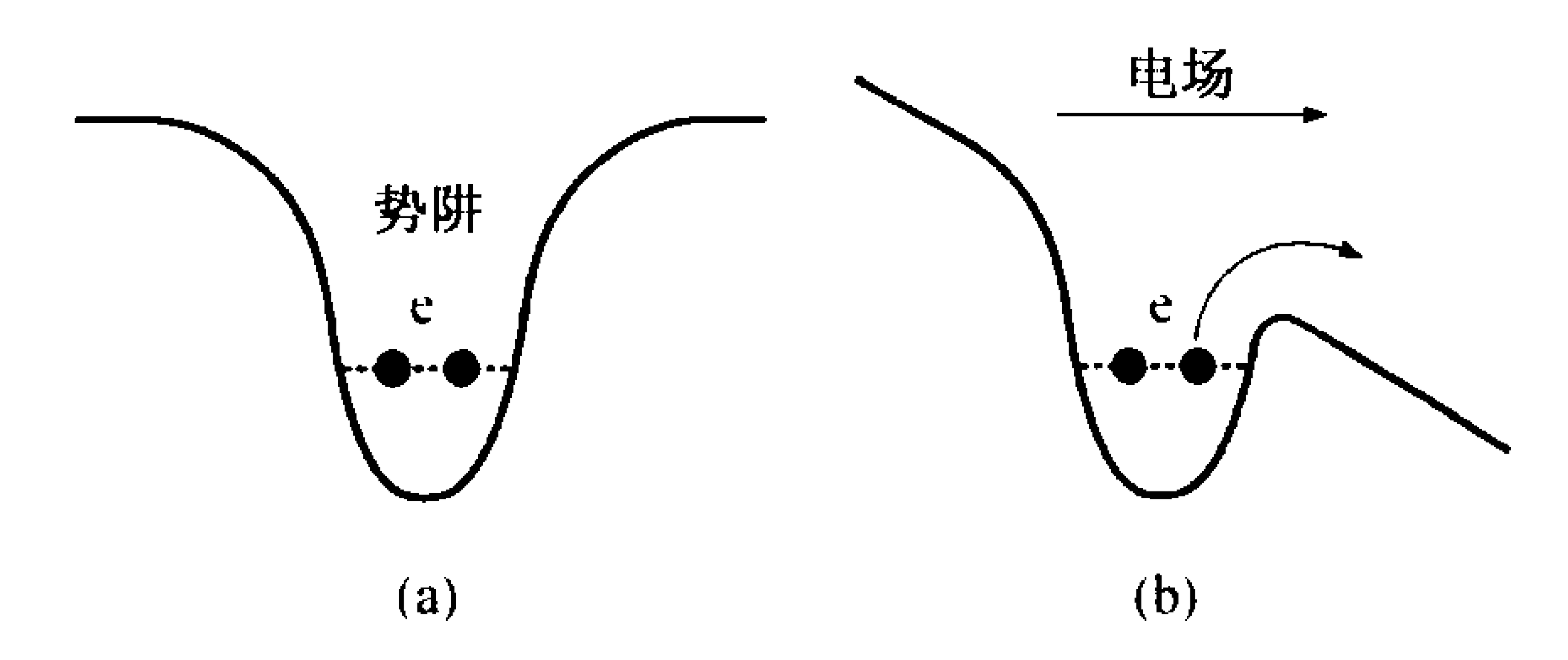


图 5-26 电子陷落于负离子缺位中的等效物理模型(a)及电场作用下的势阱倾斜(b)

当厚度为 100 nm 左右的 Ag-BaO 薄膜被施以几伏至几十伏的表面偏压时，Ag-BaO 复合体系便处于强度为 $10^5 \sim 10^6$ V/cm 数量级的电场中，该强电场足以使 BaO 半导体基质中的杂质发生电离，进而导致陷落于氧缺位的电子浓度下降；相应地，由杂质能级电子跃迁引起的光吸收也会因此而减小，即薄膜在近红外波段的吸收随内加电场的增强而减小.

§5.5 Ag_2O 纳米粒子的光致荧光

5.5.1 纳米粒子的动态光致荧光

一般情况下提到纳米粒子薄膜的光致发光(photoluminescence，简称 PL)是指整体薄膜的发光. 发光现象是由众多的纳米粒子构成薄膜后产生的群体效应；而观察单个纳米粒子的发光是非常困难的，一是发光强度弱到难以检测，二是检测的分辨率难以达到纳米尺度.

Peyser 等[51]报道了对 Ag_2O 纳米粒子受激荧光现象的研究，观察到原本不发荧光的 Ag_2O 纳米粒子，如果用波长为 450～480 nm 之间的高压汞灯蓝光激活 5 min，可以发出绿色和红色的荧光，如图 5-27① 所示，而且具有动态闪烁的特点. 根据 Ag_2O 纳米粒子的特殊的化学性质[52～57]，他们把这种现象解释为光激发使 Ag_2O 粒子表面光化学还原生成一些由 2～8 个原子组成的中性或带正电的 Ag 原子团簇，而这些 Ag 原子团由于自身大小和荷电情况的不同，发出不同颜色的"闪烁"的荧光[58～60].

纳米粒子的荧光现象引起了很多科学家的兴趣. 我们可以用一种波长的强光作为写入信号去激活薄膜的某一区域使 Ag_2O 纳米粒子发光，再用另一波长的较弱的光作为读出信号去探测该区域的受激荧光，这使得 Ag_2O 纳米薄膜可能被用

① 由于本书中的该图是黑白图，只好仅在图中两处用文字标明颜色，图 5-35 也作类似处理.

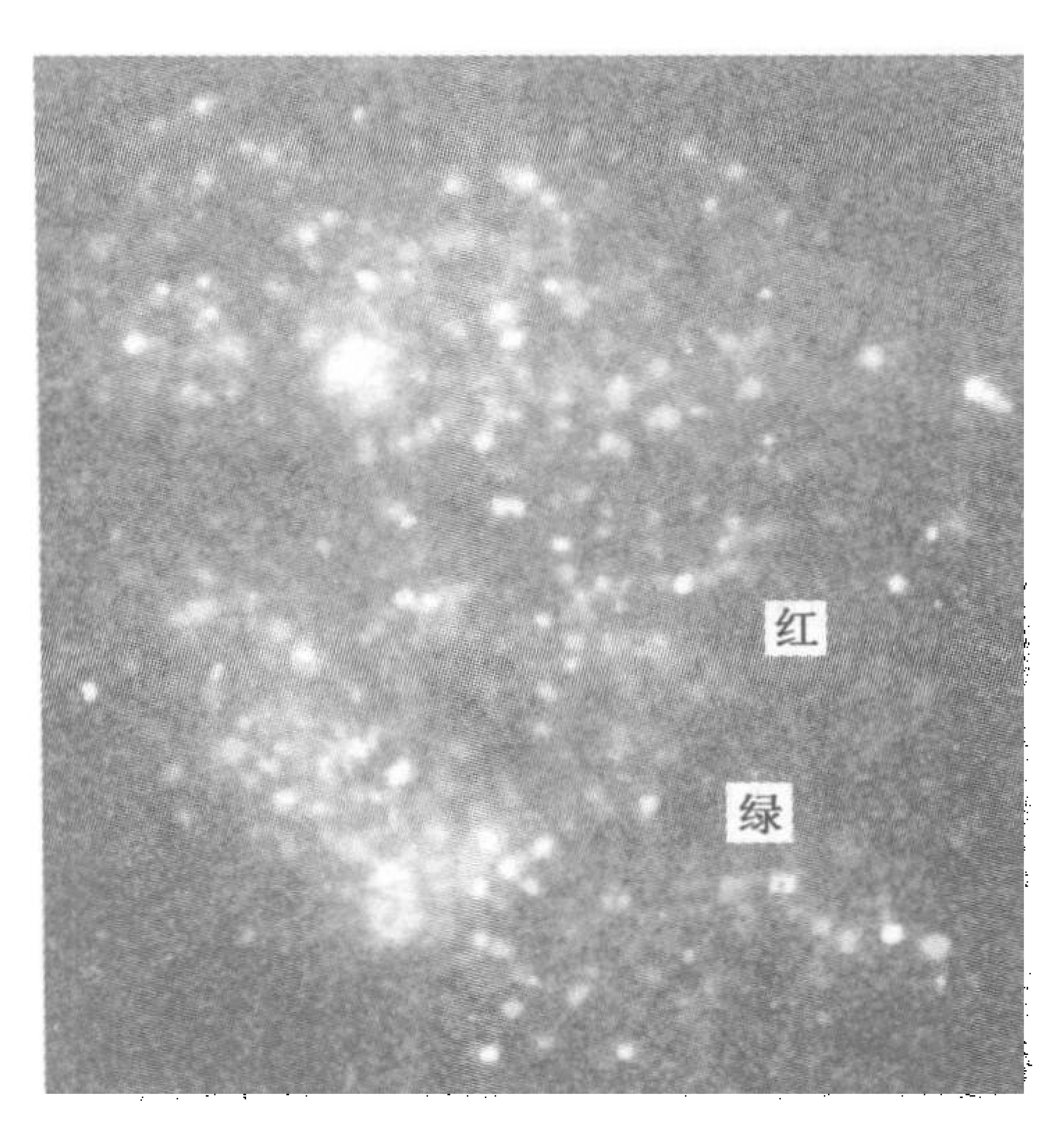


图 5-27 Ag/Ag_2O 纳米粒子的荧光现象

做一种新型光学存储材料. 人们想到,利用单个纳米粒子的发光作为数据的存储,可以大大提高存储密度,红色和绿色两种荧光类似于数字信号"0"和"1". 如果按照一定数据要求排列红、绿两种荧光的顺序,就相当于存储了纳米级的数据信号,它的密度高达 10^{12} bit/cm^2,这比目前最高的磁盘存储密度提高了 100 倍.

Ag_2O 纳米粒子的荧光包括两种颜色,用它作为一种光学存储材料时,每一个存储点本身又存在三种状态(三进制): 不发光、发红光和发绿光,从而使得信息存储密度进一步提高 50%. Ag_2O 纳米薄膜每层的厚度很小,如果用上述机理设计成多层薄膜的三维光学存储介质,那么在第三维上也可以做到相当高的集成度.

从激发光源的角度来说,Ag_2O 纳米粒子的受激荧光还有一个优点,就是激发光强的阈值小,采用普通的高压汞灯即可(功率密度在 1 W/cm^2 数量级),因此,它可以成为一种很好的近场光学存储材料(近场光源一般都不强). 如果结合 Tominaga 等[61~65]开发的超高分辨近场结构(super resolution near-field structure,简称 Super-RENS)技术,Ag_2O 纳米薄膜存储材料的数据传输率将可以达到 15 MHz/s 以上[65],比现有的 52 倍速光驱的数据传输率还高一倍多.

张西尧等[66,67]报道了如下研究: 首先用真空蒸发沉积法或化学置换法获得 Ag 纳米粒子;再用放电氧化法或化学法获得 Ag_2O 纳米粒子,纳米粒子的直径控制在 20 nm 以下,薄膜的厚度控制在 30 nm 以下;接下来用氩离子激光器的绿光(波长为 515 nm)或蓝光(波长为 450 nm)去激发薄膜. 其结果为: 起初,Ag_2O 纳米粒子不出现荧光;若干秒钟后,荧光慢慢出现,不同的纳米粒子会呈现不同颜色的荧光,同一个纳米粒子也会变化颜色,在蓝光持续地激发下,表现出多彩闪烁荧光. 用汞灯激发也可以观察到这种荧光现象.

5.5.2 Ag_2O 纳米粒子的制备

虽然采用固相的超声粉碎法[68]、液相的均匀沉淀法[69]和气相的真空蒸发沉积法等均可制备 Ag 或者 Ag_2O 纳米粒子，但通过这几种方法的实验比较，发现最后一种是较理想的制备方法. 固相的超声粉碎法很难使 Ag_2O 微粒粉碎到纳米尺寸，而液相的均匀沉淀法虽然可得到比较均匀、粒径较小的 Ag 纳米粒子，但溶液中的杂质离子和有机成分使得纯度达不到要求，另外加热氧化的效果也不够令人满意. 真空蒸发沉积配合辉光放电氧化法得到了很好的实验结果，该方法制备的 Ag_2O 纳米粒子在玻璃基底上分布均匀，平均粒径小于 20 nm，且较易控制，团聚情况出现得很少，同时还保证了粒子有较高的纯度.

制备 Ag_2O 纳米粒子薄膜的过程分为真空蒸发沉积 Ag 薄膜、辉光放电氧化和真空中退火处理三个步骤，具体过程如下：

(1) 在优于 2×10^{-4} Pa 的高真空条件中，在玻璃基片上沉积 Ag(纯度为 99.99%)，沉积速率要低些(约为 0.2 nm/s)，保证粒子生长较缓慢，使得粒子的粒径较小. 通过光透过率方法监测沉积 Ag 的量，即通过探测薄膜沉积过程中玻璃透过率的改变，控制薄膜厚度. 当透过率降为初始值的 80%时，停止蒸 Ag，此时薄膜为灰色，厚度约为 15 nm.

(2) 通入纯度为 99.9%、压强为 10 Pa 的 O_2，利用真空检漏枪使 O_2 产生辉光放电来氧化 Ag 薄膜，直至薄膜的颜色基本变为透明，这样就获得了 Ag_2O 纳米粒子薄膜.

(3) 关闭 O_2 源，待系统恢复高真空度后，在 80 ℃下退火 30 min. 此时薄膜仍然保持基本透明.

在样品制备过程中，需要特别考虑 Ag_2O 的化学稳定性对制备工艺提出的一些要求，因为 Ag_2O 见光和受热均存在分解的可能性. 一方面，在制备和保存 Ag_2O 纳米粒子薄膜的时候，都应该尽量使样品避光. 另一方面，根据参考文献[70]，当温度超过 250 ℃时，Ag_2O 大部分会分解；当温度超过 300 ℃时，它会完全分解；只有温度低于 100 ℃，才只有少量分解. 所以实验中选择在 80 ℃对样品进行退火.

图 5-28 是用上述方法制备的 Ag_2O 纳米粒子薄膜样品的 TEM 形貌像. 大多数小粒子的粒径在 5 nm 以下，粒子分布较均匀；少数粒子在退火过程中形成团聚，其粒径在 10 nm 左右. 图 5-29 是薄膜较厚样品的 TEM 形貌像，其中大多数小粒子和极少数较大的团聚粒子的平均粒径分别为 10 nm 和 25 nm.

Ag 和 O 的化合可能有多种形式，常见的有 Ag_2O，AgO，Ag_2O_3 和 Ag_3O_4 等. 为了确定样品中 Ag 和 O 的化合形式，需对其成分进行 XPS 分析. 出于分析元素成分的需要，基底应导电而又不与 O 化合，因此在玻璃上先蒸积少量的 Au 作为 XPS

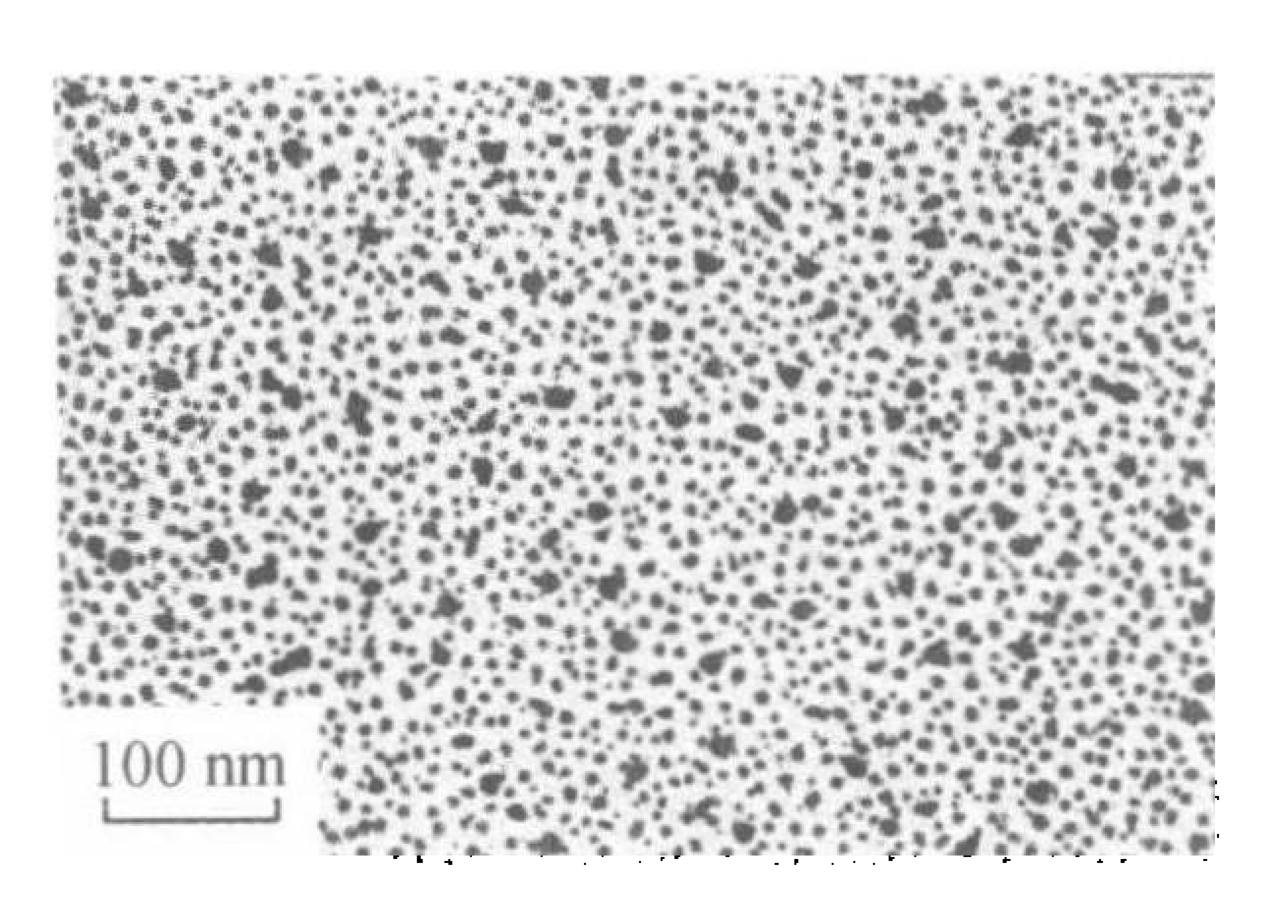


图 5-28 平均粒径为 5 nm 的 Ag_2O 纳米粒子的 TEM 形貌像

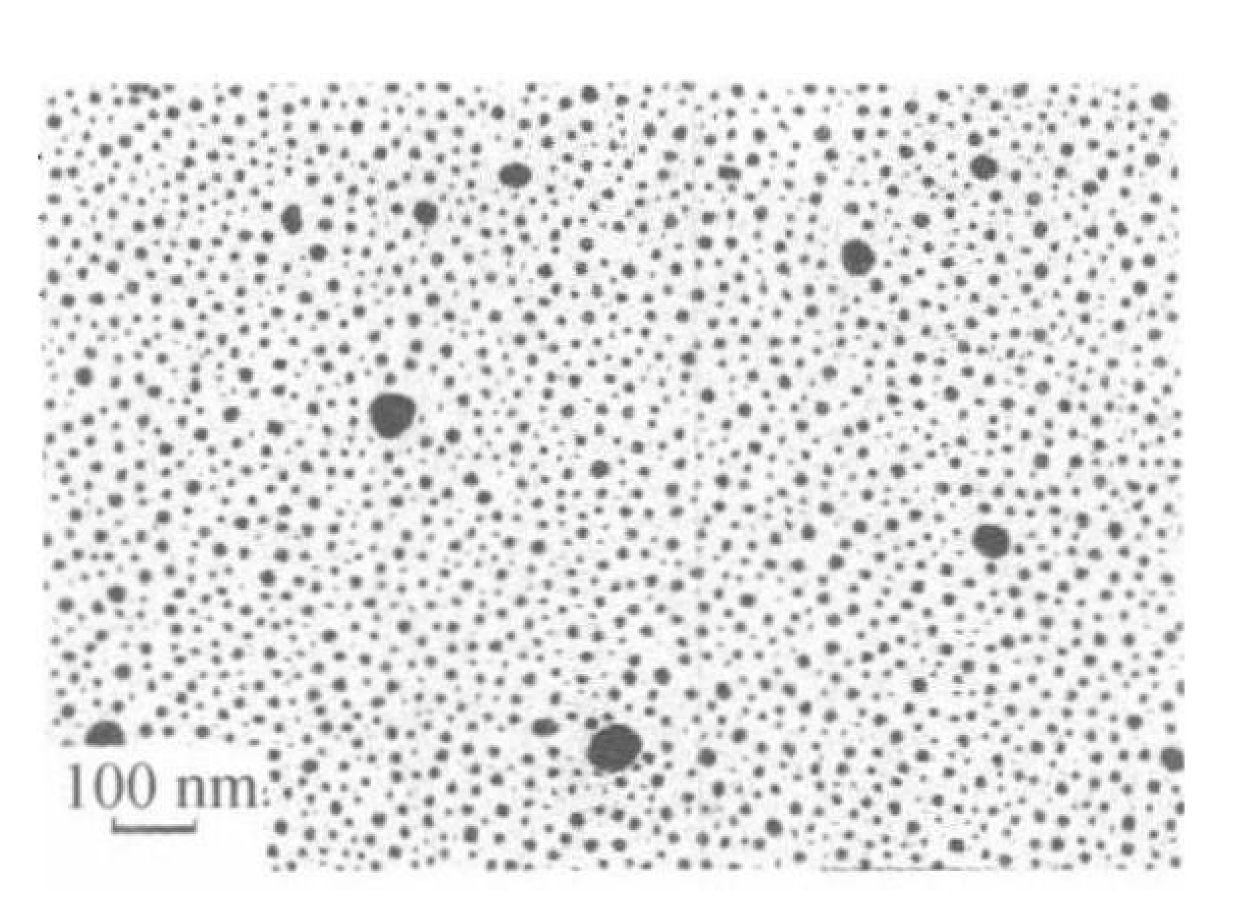


图 5-29 平均粒径为 10 nm 的 Ag_2O 纳米粒子的 TEM 形貌像

样品的基底. 图 5-30 是样品中 Ag 的 3d 轨道结合能曲线(经过计算机平滑处理), 用 C 的 1s 结合能(284.6 eV)标准峰位对样品谱图进行荷电校正后, 发现 Ag 的 $3d_{5/2}$ 峰为 367.8 eV, $3d_{3/2}$ 峰为 373.7 eV, 由参考文献[71]给出的数据, 可判断该样品的成分是 Ag_2O.

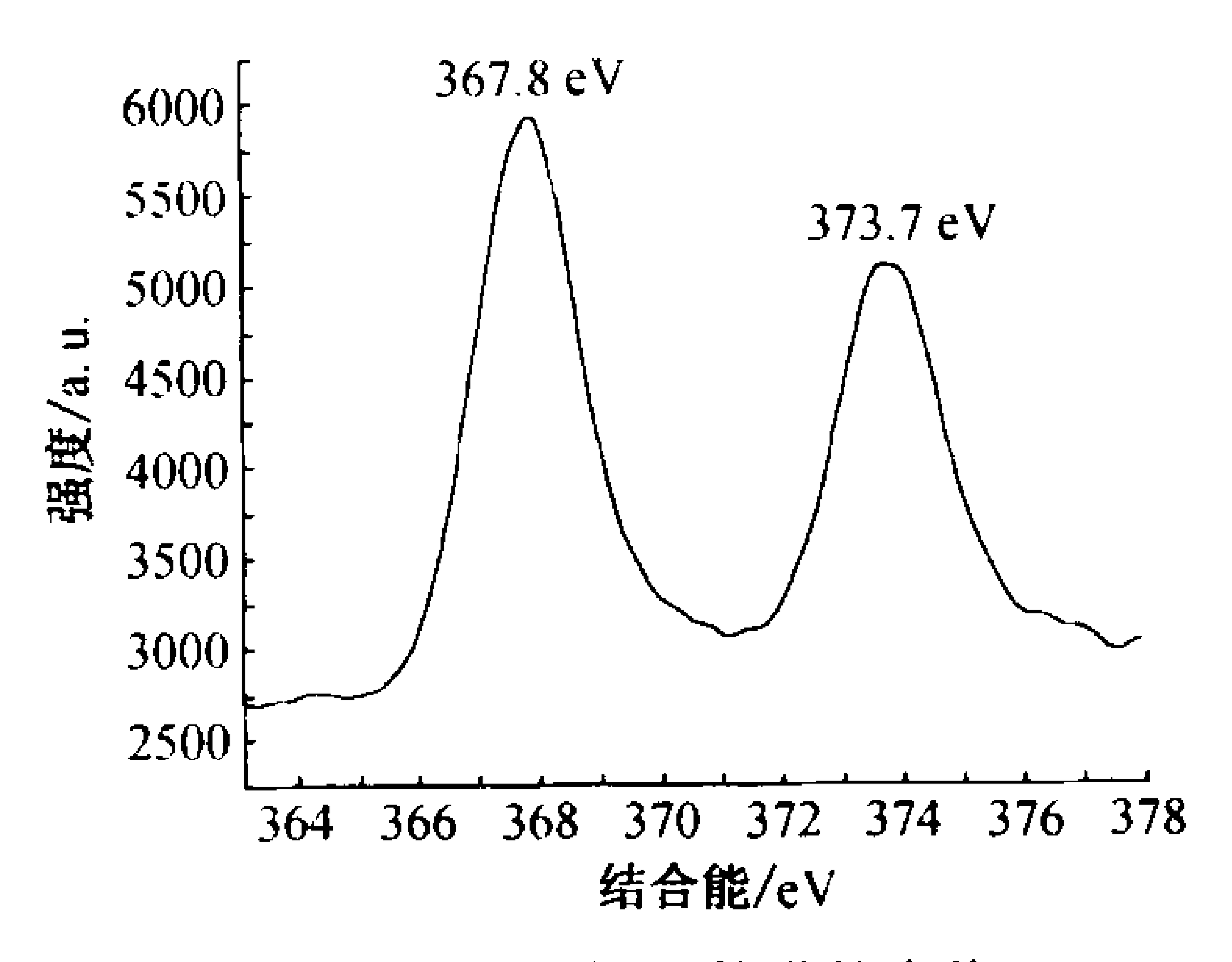


图 5-30 Ag 的 3d 轨道结合能

实际上, 纯 Ag, Ag_2O 和 AgO 之间的化学位移并不大, 约为 0.3～0.4 eV, 为了避免仪器误差导致的错误判断, 需进一步分析样品中 Ag 和 O 的原子比. 由于 XPS 分析的是表面化学成分, 在分析含 O 量时不可避免地受到 O 吸附的影响, 而一般来说, O 吸附主要来自于样品表面吸附的 OH^- 和 CO_3^{2-}, 对如图 5-31 所示 O 的 1s 轨道结合能峰进行拟合, 它是由结合能分别为 529.3 eV 和 531.1 eV 的两个峰叠加而成的, 其中 531.1 eV 接近 OH^- 和 CO_3^{2-} 中 O 的 1s 结合能, 而 529.3 eV 正是 Ag_2O 中 O 的 1s 轨道结合能. 根据 Ag 和 O(529.3 eV)的峰面积和灵敏因子计算出原子数之比为 Ag : O = 1.97 ≈ 2.0, 由此可以确定薄膜样品成分是 Ag_2O.

为了确定 Ag_2O 纳米粒子的晶体结构, 对沉积在 Si 单晶基底上的薄膜样品进行 X 射线衍射(X-ray diffraction, 简称 XRD)分析. 图 5-32 所示结果表明, 样品的强衍射峰分别对应 Ag_2O 的(111)面、(110)面、(200)面和(211)面.

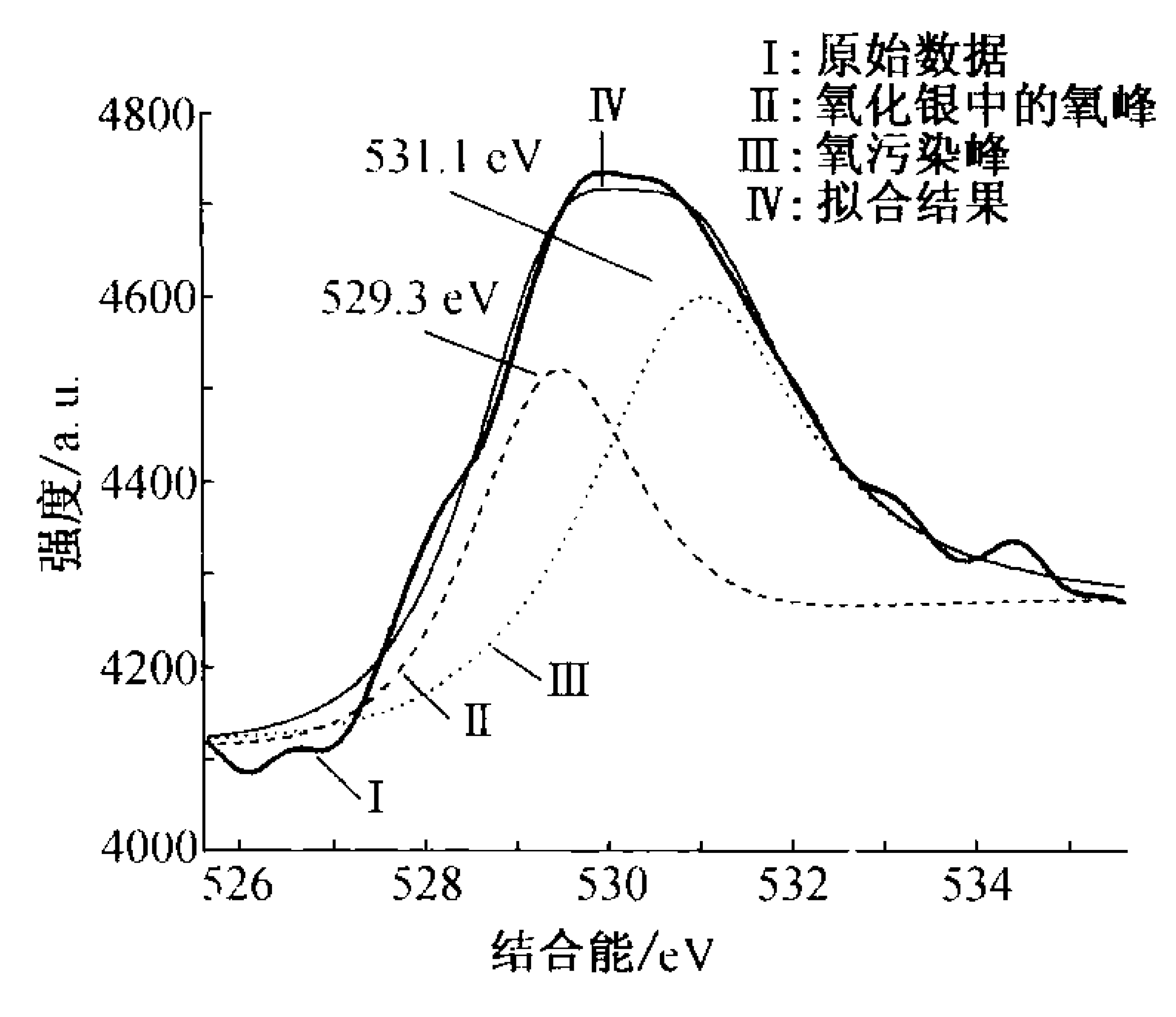


图 5-31　O 的 1s 轨道结合能

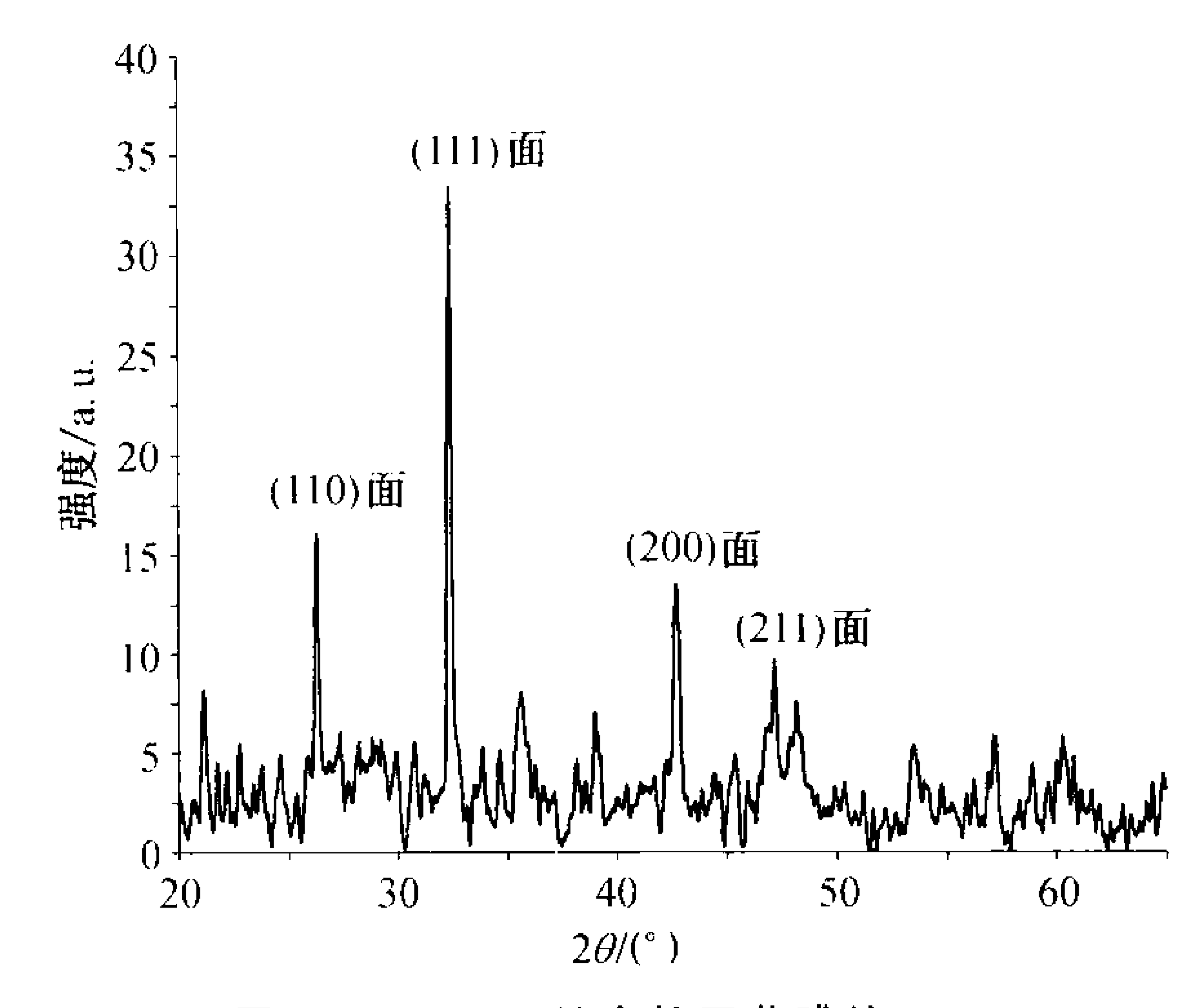


图 5-32　Ag_2O 纳米粒子薄膜的 XRD

5.5.3　Ag_2O 纳米粒子薄膜的光吸收

在同样条件下制备两个 Ag_2O 纳米粒子薄膜样品Ⅰ和Ⅱ，其平均粒径均为 15 nm：样品Ⅰ在制备好之后一直避光保存，直至进行光吸收谱测试；而样品Ⅱ则在进行测试光吸收谱之前，先被用来观察荧光，即被高压汞灯发出的蓝光照射将近 1 h. 将这两个 Ag_2O 纳米粒子薄膜分别放入光谱仪，同时测试另外一块相同规格空白玻璃片的光吸收谱，以它作为参考信号进行样品光谱本底扣除，从而得到样品Ⅰ和Ⅱ的光吸收谱图.

图 5-33 和图 5-34 分别是样品Ⅰ和Ⅱ在可见光至近红外波段的光吸收谱. 可以

看出，两者最重要的区别就在于样品Ⅱ在波长为 460 nm 的位置存在一个半高宽为 100 nm 的吸收峰. 根据文献[27]的描述，可知这个吸收峰不是样品的本征吸收，因为 Ag_2O 纳米粒子薄膜的本征吸收应该在紫外波段，而不在波长 460 nm 处. 样品Ⅰ的吸收谱中的陡峭下降正是其本征吸收边，由此可知，Ag_2O 纳米粒子本征光吸收的长波吸收限为 450 nm，将这个波长换算为光子能量，计算出 Ag_2O 的禁带宽度为 2.8 eV，这与前人的研究结果 2.78 eV[72]一致.

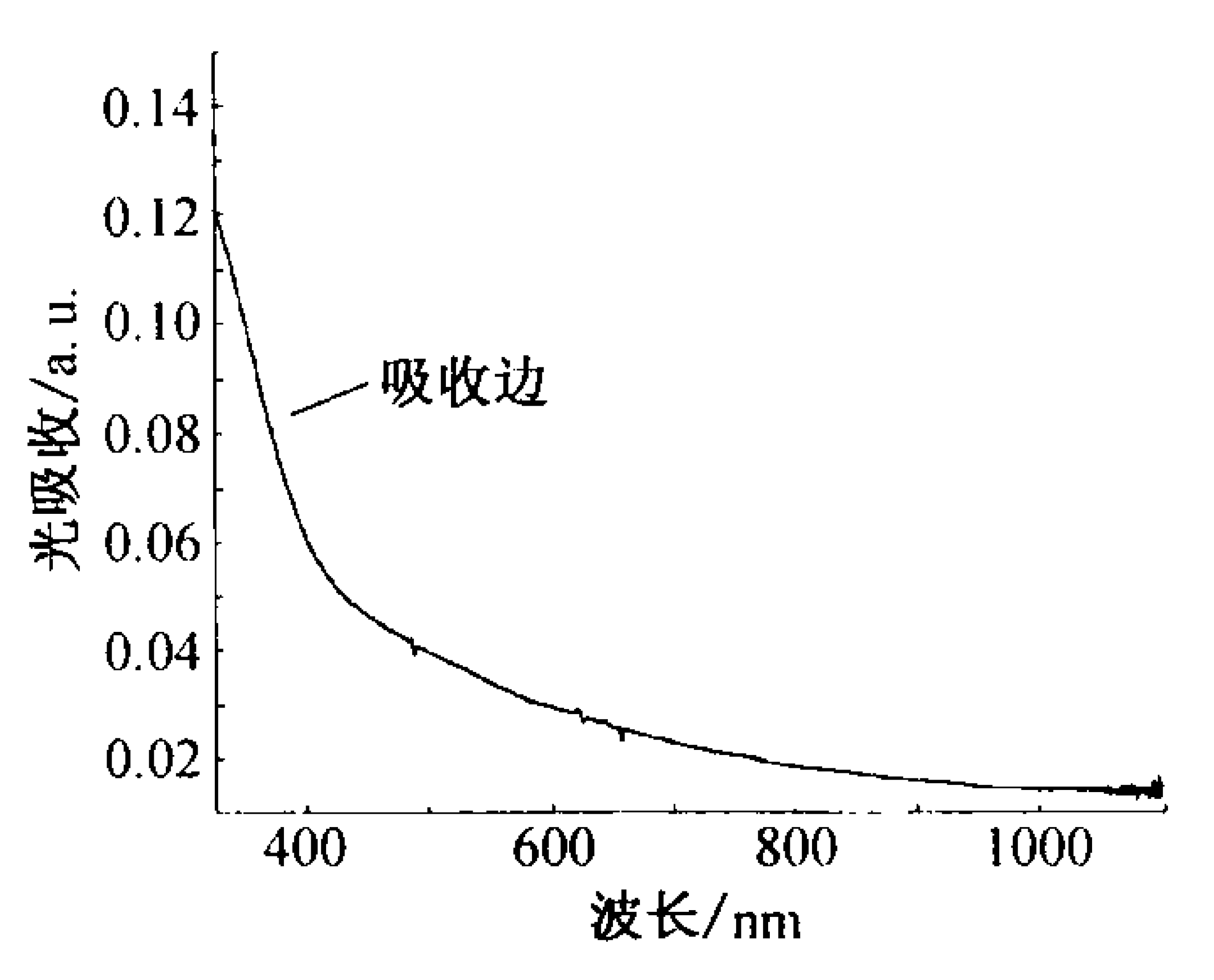


图 5-33 Ag_2O 纳米薄膜样品Ⅰ(光照前)的光吸收谱

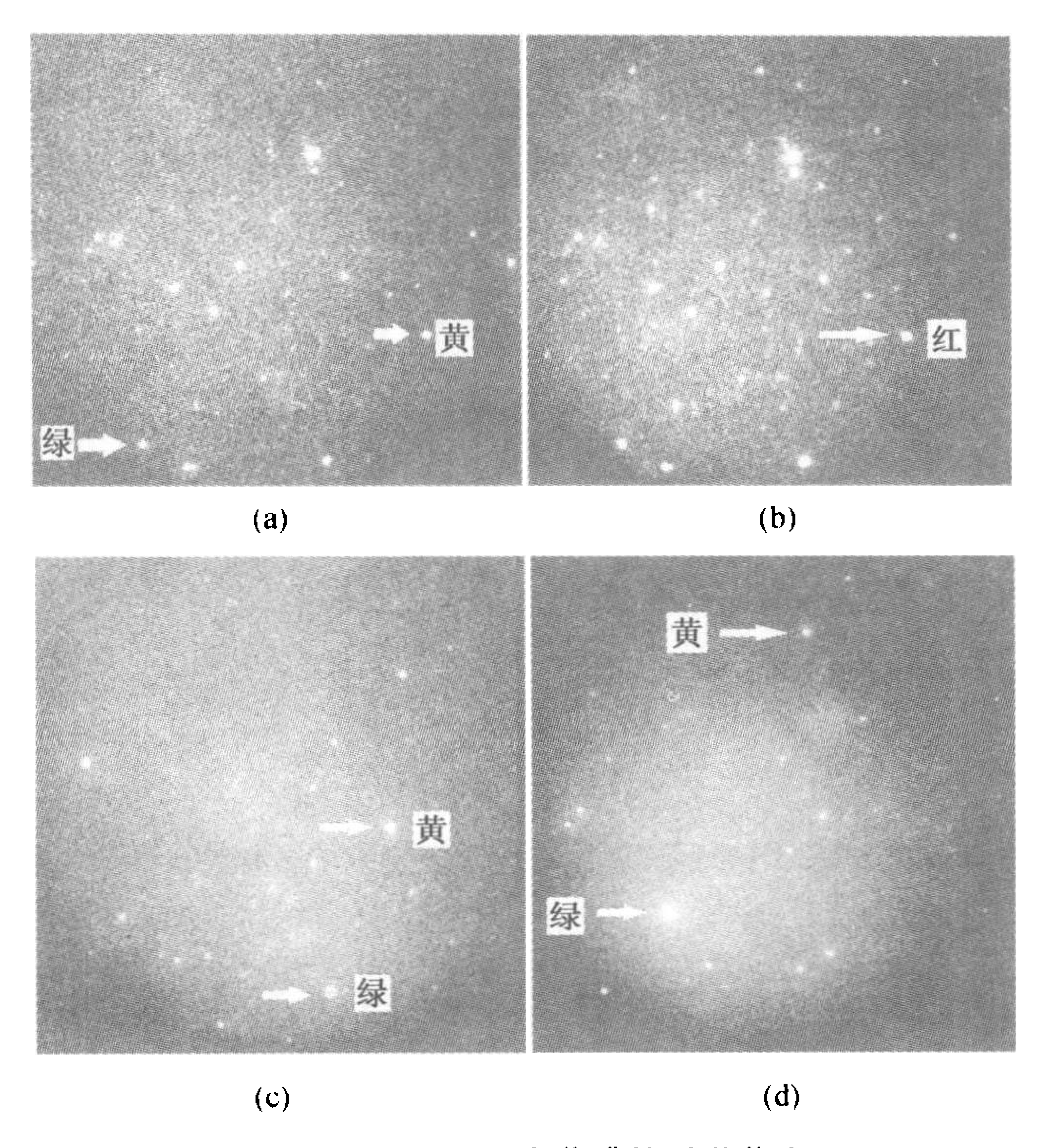
图 5-34 Ag_2O 纳米薄膜样品Ⅱ(光照后)的光吸收谱

那么，为什么同样的 Ag_2O 纳米粒子薄膜在光照后，出现了如图 5-34 所示的光吸收峰呢？虽然 Ag_2O 在室温下是相对稳定的[53]，但是它在较强光线照射下产生的热效应会使部分 Ag_2O 还原出 Ag 单质和 O_2[54]，此时的薄膜是由 Ag 和 Ag_2O 构成，从而形成了 Ag-Ag_2O 薄膜. 将图 5-34 中波长 460 nm 处的吸收峰与传统的 Ag-BaO 复合介质薄膜的光吸收谱(见图 5-3)对照，发现两者非常相似，由此可以推断，由于发生类似于 Ag-BaO 复合介质薄膜中 Ag 粒子的表面等离子激元共振吸收，从而出现图 5-34 中的吸收峰. Librardi[73]研究 Ag 和氧化界面的光吸收时也发现了类似的现象，并用 Ag 的表面等离子激元共振吸收原理给出了解释.

5.5.4 纳米粒子的光致荧光

用带有汞灯光源的荧光显微镜观察平均粒径为 15 nm 的 Ag_2O 纳米粒子薄膜，最初，荧光显微镜的视野(180 μm × 180 μm)中观察不到任何荧光现象，即 Ag_2O 纳米粒子不发光. 但是，当它们被蓝色汞灯光(波长范围为 450～480 nm，功率密度为 4 W/cm^2)持续照射 30 s 后，原本漆黑的视野中逐渐出现一些黄色和绿色的"闪烁"着的光点. 光点依次出现的过程持续了约 3 min，之后尽管仍有少量光点出现，但总的来说，光点数量已经基本趋于饱和，如图 5-35(a)所示. 如果

继续用蓝光照射样品超过 20 min，其纳米粒子发光的强度反而会减弱，且光点的数目也会减少.



(a) (b)

(c) (d)

图 5-35 Ag_2O 纳米薄膜的受激荧光

(a) Ag_2O 粒子的平均粒径为 15 nm，蓝光入射；(b) Ag_2O 粒子的平均粒径为 15 nm，绿光入射；(c) Ag_2O 粒子的平均粒径为 25 nm，蓝光入射；(d) Ag_2O 粒子的平均粒径为 40 nm，蓝光入射

(1) 不同波段光激发下的荧光.

当 Ag_2O 纳米粒子样品被蓝色汞灯光持续照射后，视野中出现的"闪烁"光点为黄色和绿色. 待光点数量基本稳定后，换用绿色汞灯光(波长范围为 510～550 nm，功率密度为 32 W/cm^2)激发样品的同一区域，发现其荧光为红色，同样存在"闪烁"现象，如图 5-35(b)所示.

(2) 不同平均粒径纳米薄膜的荧光.

图 5-35(c)和图 5-35(d)分别是平均粒径为 25 nm 和 40 nm 的 Ag_2O 纳米薄膜样品的光致荧光图像. 将这两幅图像与图 5-35(a)所示平均粒径为 15 nm 的样品的图像相比较，发现 Ag_2O 纳米粒子随着平均粒径的增大，其激发产生的荧光逐渐变弱. 另外，对于这三个样品，达到图像所示荧光强度所需要的蓝光持续照射的时间也不同，分别为 1 min，3 min 和 8 min，Ag_2O 纳米粒子平均粒径越大，需要的时间就

越长.

(3) 较长时间范围(约 0.5 h)内动态荧光的强度变化.

"闪烁"是 Ag_2O 纳米粒子激发荧光现象的重要特点之一. 无论是改变激发条件,还是改变样品的粒子平均粒径,观测到的大多数荧光都是间歇式的,其间歇从几秒钟到 1～2 min 不等. 通过对固定区域每隔几分钟曝光一次的办法,可记录平均粒径为 15 nm 的 Ag_2O 纳米粒子薄膜的荧光在较长时间范围内动态变化的情况. 对这些闪烁的光点拍照时,需要的曝光时间通常在 1 min 左右.

图 5-36 的 6 幅图像分别是在蓝光照射后的第 1 min, 3 min, 7 min, 13 min, 20 min 和 30 min 拍摄的. 首先,让我们看图中的 A 区: 在图 5-36(a)中,它附近没有光点; 在图 5-36(b)中却出现了一个绿色的暗点; 到了图 5-36(c)和图 5-36(d),这个暗点进一步变亮,而且在它左边还出现了另外一个新的光点; 而 20 min 以后的图 5-36(e)中,则又看不到这两个点了. 图中的 B 区则不同,随着时间的推移,它附近的光点是越来越亮的,只是在 30 min 后的图 5-36(f)中才开始有变弱的趋势. 图中的 C 区与 A 区光点的变化规律大致相同,区别在于 C 区在 3 min 时就达到了其亮度的峰值. 就样品整体而言,荧光强度随时间的变化同样有这样的趋势,即蓝光照射一段时间后达到最大值,然后则会开始变弱.

(4) 黑白荧光 CCD 记录下的闪烁现象.

从图 5-35 看到,除了亮点之外,图像中还存在着一定强度的背景. 由于采集一幅图的曝光持续时间短(仅为 50 ms),加上荧光 CCD 的灵敏度有限,荧光点有可能淹没在背景中. 为了获得高反差的荧光图像,可以先取得一幅背景图,利用设计好的计算机自动功能,从获得的荧光数据中扣除该背景. 对于一个平均粒径为 10 nm 的 Ag_2O 纳米薄膜,先用蓝光持续激活 8 min 后换用绿光激发,在绿光激发下每隔 4 s 采集一幅图,所得的 8 幅荧光图像,如图 5-37 所示.

从图 5-37(a)～(h)中可以看出几个不同区域的闪烁情况: 图 5-37(a)中的 A 区是发光的,但从图 5-37(b)到图 5-37(g)的近 0.5 min 时间内,这个光点却消失了,直到在图 5-37(h)中才又重新亮起来. B 区的两个点虽然一直存在,但其强度却有不同程度的变化,而在图 5-37(a)和图 5-37(h)中甚至只剩一个点还亮着. C 区的两个点随时间的变化过程比较复杂,在图 5-37(a)中该区只有一个暗点,下一幅中变成了一亮一暗的两个点,再在下一个时刻两个光点"此起彼伏",暗点变亮,亮点变暗,在图 5-37(d)和图 5-37(e)中又只剩下了一个亮点且正在变暗,而在图 5-37(f)和图 5-37(g)中,该区的两个亮点干脆全部消失,在最后一幅图中,又恢复出现一个较暗的点. D 区的变化规律较简单,它只在图 5-37(b)和图 5-37(c)中出现了 10 s 左右,然后消失.

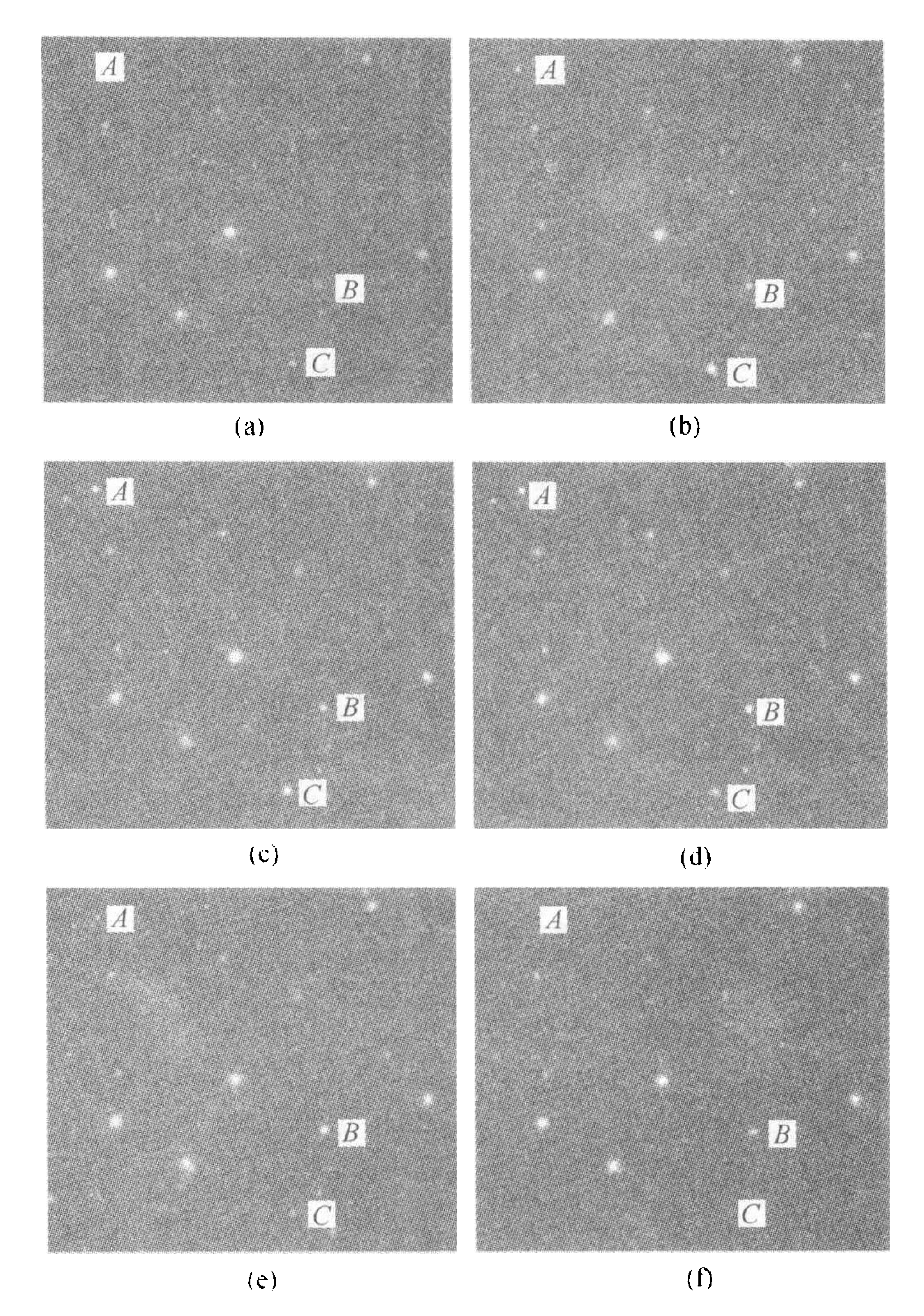


图 5-36 较长时间内蓝光激发动态荧光的变化

(a)～(f)分别是蓝光激发后的第 1 min，3 min，
7 min，13 min，20 min 和 30 min 拍摄的图像

实验中使用的黑白荧光 CCD 可以记录下图像中每一点的亮度值，以此对应于 Ag_2O 纳米粒子的荧光强度．按照每 4 s 采样一次，记录了图 5-37(a)中箭头所指荧光点在 8 min 内随时间的强度变化，如图 5-38 所示．从图中可以看出，荧光强度随时间变化曲线的上升沿和下降沿都比较陡，光点从出现到最大的亮度所用的时间很短，这是 Ag_2O 粒子荧光强度随时间变化的一个普遍规律．

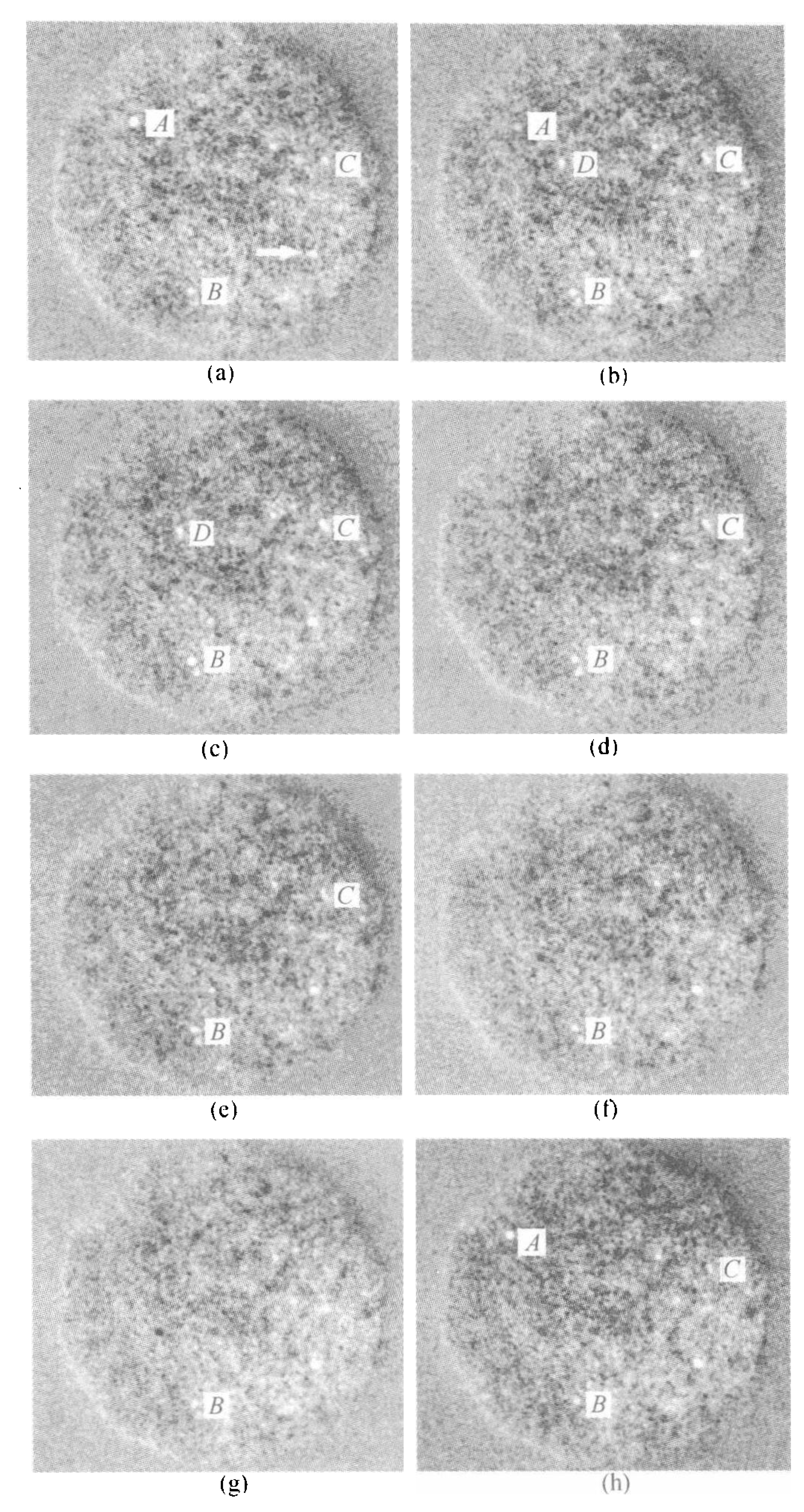


图 5-37 平均粒径 10 nm 的 Ag_2O 纳米薄膜绿光激发下的荧光"闪烁"

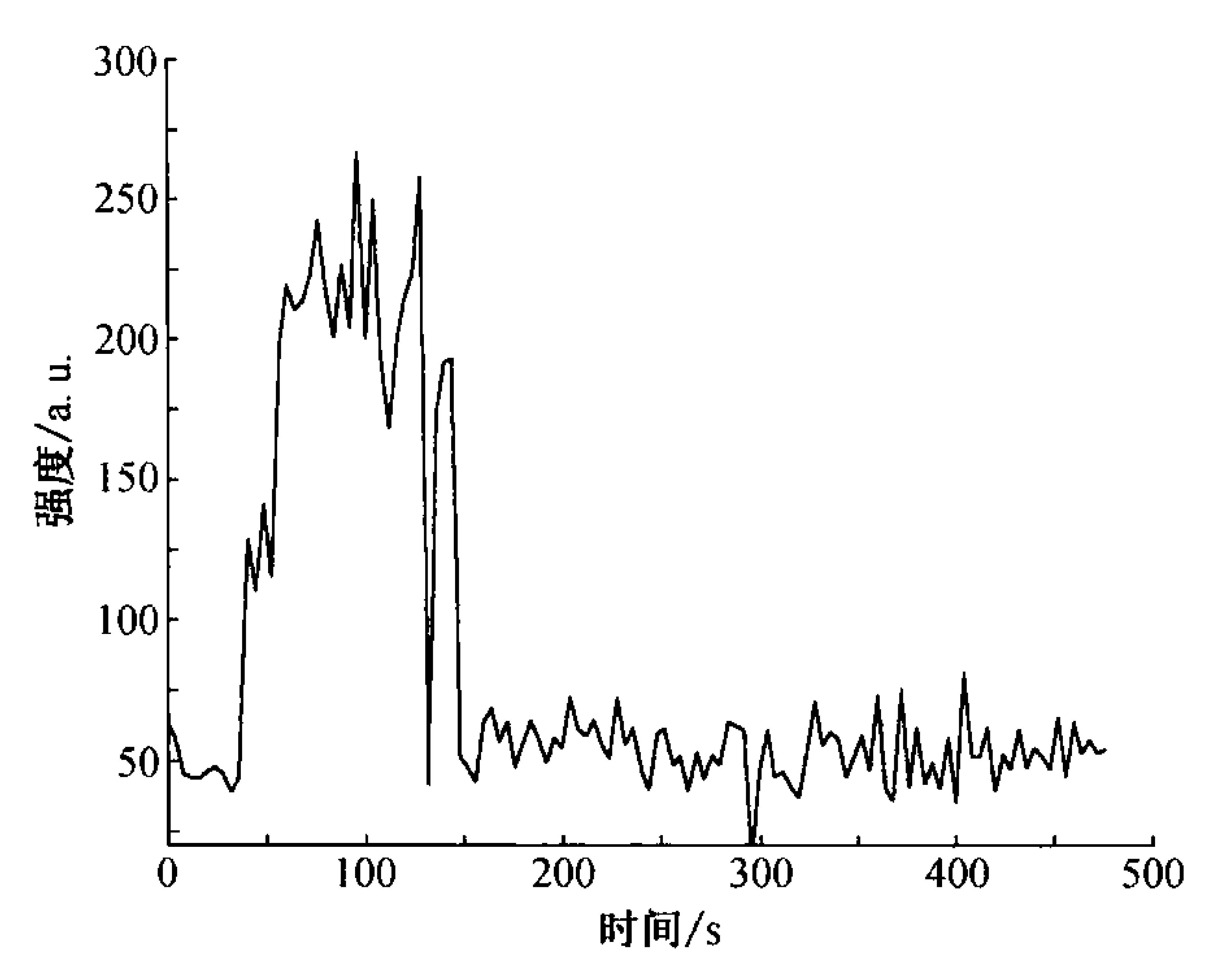


图 5-38 8 min 内单个 Ag_2O 纳米粒子的荧光强度随时间的变化曲线

5.5.5 Ag_2O 纳米粒子光致荧光机理的探讨

人们对各种纳米粒子的光致发光现象已经进行过很多研究，但是对于像 Ag_2O 纳米粒子这样最初没有荧光，在蓝光持续照射一段时间（10^2 s 数量级）后却开始发出不同色彩的动态荧光的现象，还没有一个系统的理论模型来解释其机理. 这里，我们将对定性解释 Ag_2O 纳米粒子光致荧光现象的机理进行探讨.

Ag_2O 是一种半导体，要弄清这种半导体的纳米粒子的荧光特性，首先应该了解其能带基本参数. Ag_2O 材料中的电子吸收了入射光子的能量跃迁到高能级，再由高能级跃迁回某能级时，释放能量而发出荧光. 通过上文对于薄膜光吸收谱的分析，得到 Ag_2O 纳米粒子的禁带宽度为 2.78 eV. Ag_2O 是一种间接带隙半导体，在波长为 450～480 nm（对应光子能量为 2.58～2.75 eV）的蓝光激发下，Ag_2O 纳米粒子内发生从导带底到价带顶的带间跃迁将受到选择定则的限制，概率很小，而从导带其他位置到价带顶的辐射跃迁所需吸收的光子的能量则大于激发蓝光所能提供的最大能量 2.75 eV，如图 5-39 所示. 因此，Ag_2O 纳米粒子本身在蓝光的激发下并不是一种荧光材料[74].

然而在蓝光的持续照射下，情况会发生变化. 激发所用汞灯蓝光的功率密度为 4 W/cm^2，这样的强度已经足以使 Ag_2O 纳米粒子的化学成分和晶格结构发生变化[75]. Kötz 等[54]和 Wang 等[55]在进行拉曼散射研究时，发现 Ag_2O 纳米粒子在光照时会发生光化学反应，还原出 Ag 原子团簇（中性或带正电，由 2～3 个原子组成）[76]. Voll[77]通过进一步的光谱研究发现：Ag_2O 纳米粒子中的 Ag 离子将和残留的一部分 O 结合，其晶格将发生重构[78,79]，从而产生各种光解发光中心，例如不同荷电状态的 $Ag_2{}^+O$，$Ag_3{}^+O$，Ag_3O 等，不同的光解中心具有不同的电子结合能.

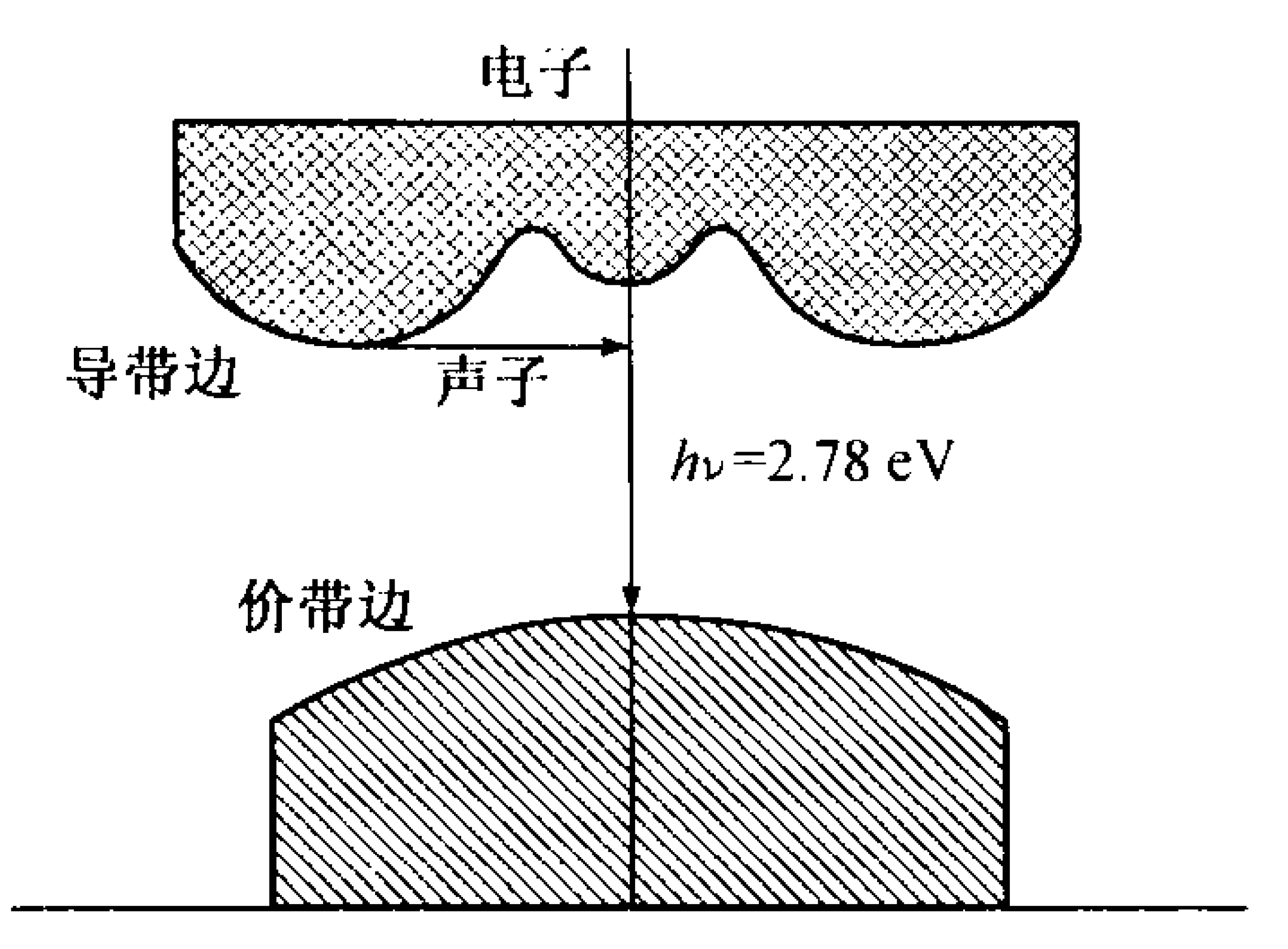


图 5-39 Ag_2O 纳米粒子的能带结构示意图

文献[77]根据 Ag 和 O 的电子亲和势以及各种光解中心的电子态分布，估计出 Ag_2^+O，Ag_3^+O 和 Ag_3O 的电子结合能分别为 2.15 eV，2.3 eV 和 1.8 eV.

Ag_2O 纳米粒子在光照下的化学成分和原子结构的变化，将导致其电子结构的相应变化. 根据能带理论，光解中心的出现将在 Ag_2O 的禁带中引入若干个缺陷能级，从而破坏了原来的跃迁选择定则的限制，使得 Ag_2O 纳米粒子的受激荧光效率提高. 图 5-40 是 Ag_2O 纳米粒子在蓝光持续照射后，由光解发光中心 Ag_2^+O，Ag_3^+O 和 Ag_3O 引入缺陷能级后的能带结构示意图. 蓝光激发下，与所发出的绿光和黄光对应的正是电子从导带底分别到 Ag_2^+O 和 Ag_3^+O 能级的跃迁(2.15 eV 对应于波长为 578 nm 的黄光，2.3 eV 对应于波长为 540 nm 的绿光)；而绿光激发下，主要是电子从导带底到 Ag_3O 能级的跃迁(1.8 eV 对应于波长为 690 nm 的红光). 因此，Ag_2O 纳米粒子的光致发光就是自由载流子陷落到不同光解发光中心，辐射出不同能量光子的过程.

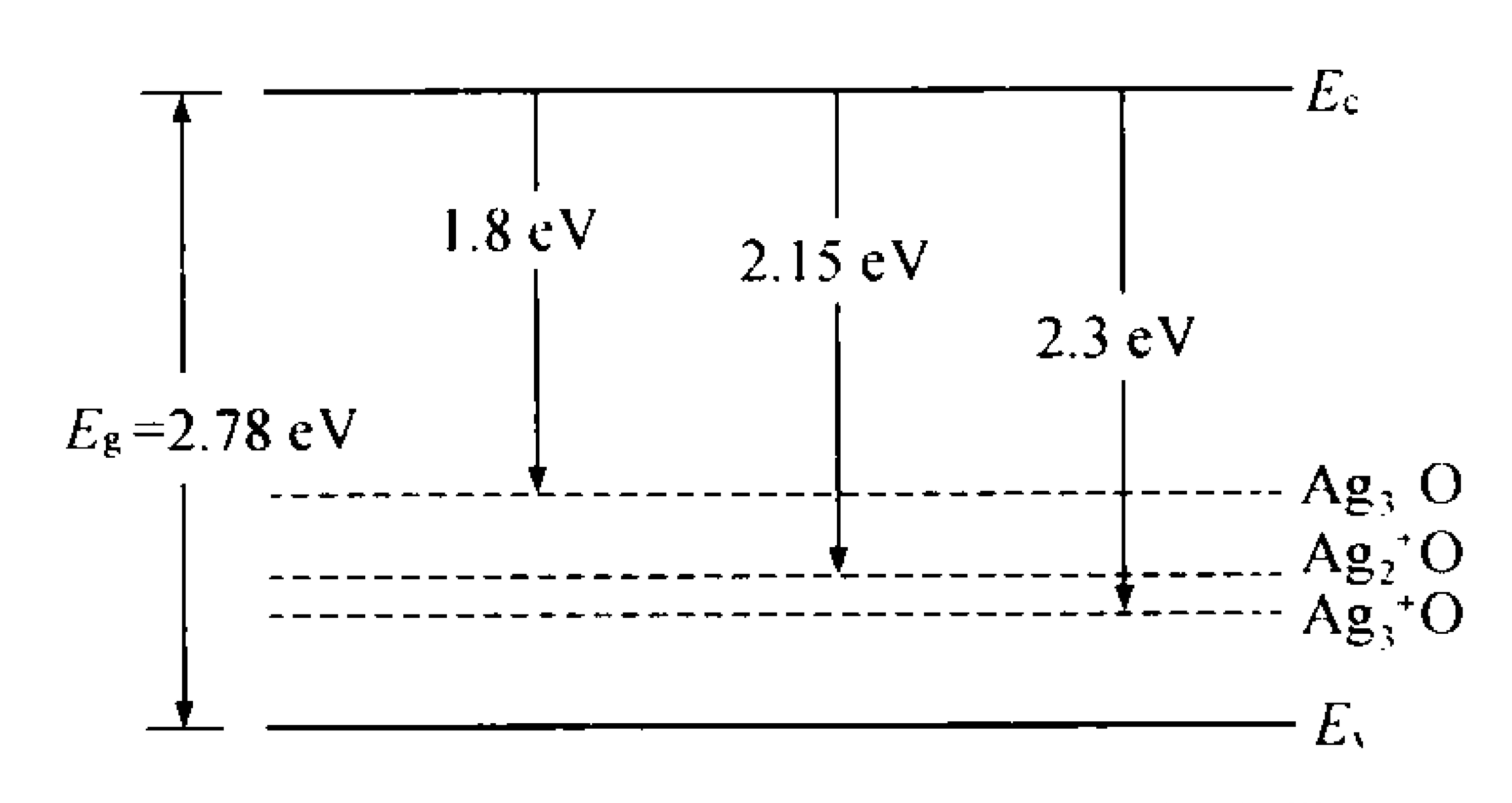


图 5-40 蓝光持续照射后 Ag_2O 纳米粒子中电子在能带间跃迁的示意图

从实验现象来看，激发光入射厚度为 15 nm 的 Ag_2O 纳米粒子薄膜并使其发出荧光，需要大约 30 s 的时间，这和一般光化学反应的耗时一致. 对于单个荧光点来说，发出荧光的动态过程可以叙述为：蓝光照射的初期使纳米粒子发出的荧光不断变亮，在此期间粒子中出现光解发光中心；而且一旦这种光解发光中心出现，晶格的重构将会降低 Ag_2O 分解所需的条件，所以此后的光解反应将越来越快，呈

现某种“雪崩效应”. 实验中发现平均粒径越大的样品，所需要持续激发照射的时间越长，这是由于大粒子中光解发光中心的产生需要更长的激活时间. 一定时间后该点的荧光强度会达到最大值，此时光解发光中心的数目饱和. 另外，根据文献[80]的报道，Ag_2O 纳米粒子的光解并非是单向的，光解产生的 Ag 在光照下又会被氧化，故光解发光中心不但可能产生，而且可能消失，纳米粒子具有较大的比表面积，这使得 Ag_2O 的光解反应的可逆性更容易表现出来，正是这种可逆的变化导致了荧光出现“闪烁”. 如果继续照射样品，Ag_2O 纳米粒子会被过度光还原，使其大部分成为 Ag，因此用蓝光或绿光持续照射样品时间过长，纳米粒子的荧光强度反而会减弱，光点数目也会不断减少，部分荧光点甚至消失.

§5.6 Ag 纳米粒子埋藏于 BaO 中的光致荧光增强

5.6.1 实验现象

近年来，Ⅱ-Ⅵ族超晶格材料、纳米 Si 等纳米材料在室温条件下可激发出可见光(甚至蓝光)，引起了人们对纳米材料的特殊荧光性质的关注. 到目前为止，人们所研究的固体纳米发光材料可分为有机和无机材料两大类. 有机材料容易获得短波长的光致荧光，但材料的寿命不长，尚需改进. 而无机材料易得到绿光以上的长波长的光致荧光，但获得蓝光等短波长的光致荧光难度较大. 为突破各类材料在光致荧光全色显示和光学存储等方面给应用造成的限制，人们正在不断探索新的发光材料.

金属纳米粒子-介质复合薄膜因其优良的光电特性和超快时间响应而成为应用背景很强的光电功能薄膜. 在室温条件下测试红光和蓝紫光波段的光致荧光发射谱，发现 Ag 纳米粒子的光致荧光在其埋藏于 BaO 后有显著的增强[81,82].

实验采用的光源是超快染料激光器的二次谐波同步泵浦被动锁模 Nd: YAG 激光，经倍频得到波长为 323.5 nm 的紫外激光输出，激光脉冲宽度为 150 fs，光脉冲重复频率为 76 MHz，激光功率为 200 mW. 此激光通过一个石英凸聚焦透镜(焦距为 5 cm)聚于样品上，光斑直径为 20 μm. 样品的荧光发射谱信号是在室温下测得的，荧光信号经光电倍增管接收并经信号平均器处理后到达记录仪.

Ag 纳米粒子薄膜和 Ag 纳米粒子埋藏于 BaO 中构成的薄膜的光致荧光谱如图 5-41 所示，两种薄膜中的 Ag 量是相同的. 图中显示，Ag-BaO 薄膜在可见光区有 2 个荧光谱峰，谱峰中心分别位于红光波段的 1.75 eV(对应波长为 729 nm)和蓝紫光波段的 3.00 eV(对应波长为 410 nm)处. Ag 纳米粒子薄膜的光致荧光发射谱虽然与 Ag-BaO 薄膜的光致荧光发射谱有类似光谱特征，但荧光强度弱得多. 由此

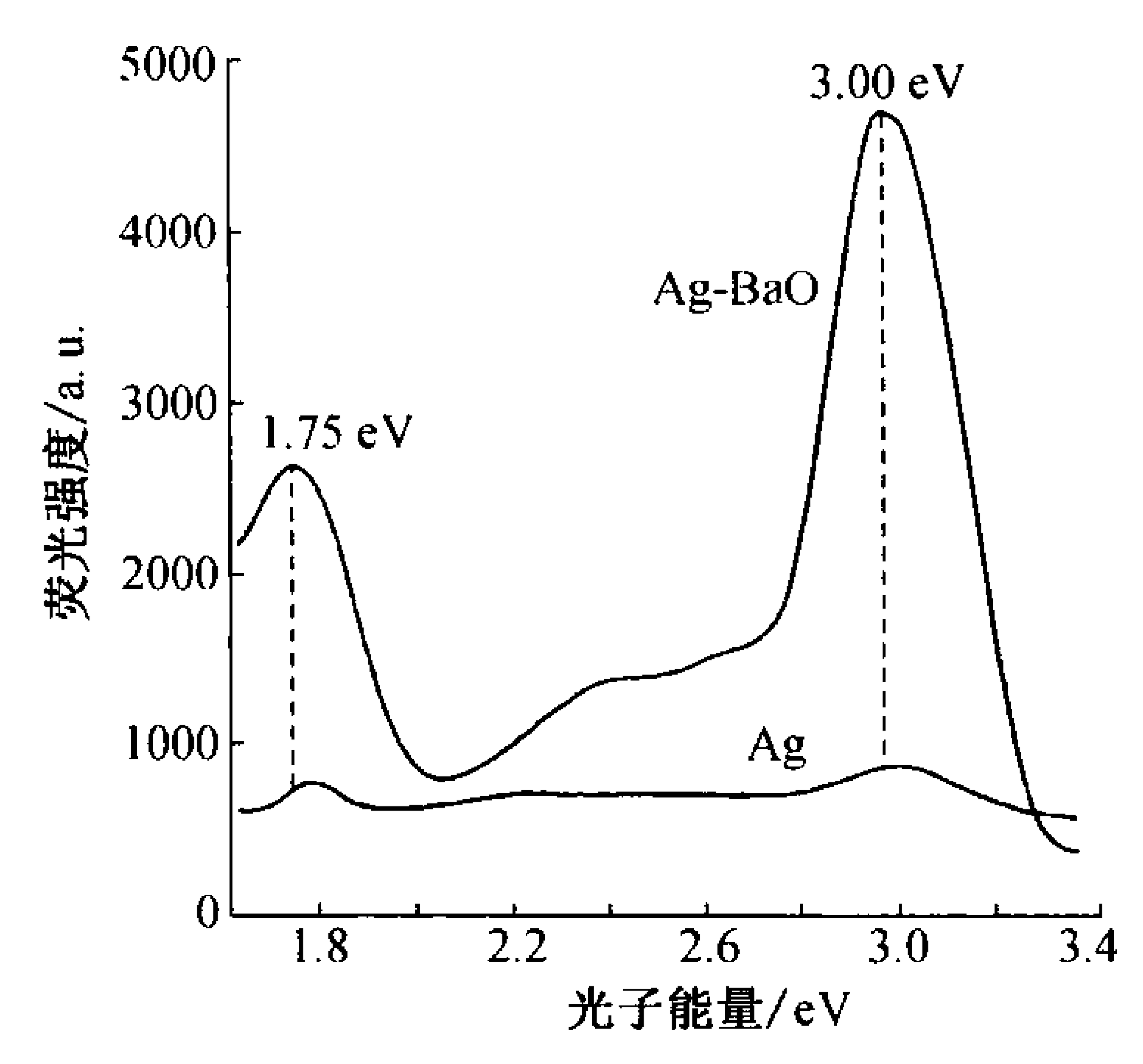


图 5-41 Ag纳米粒子薄膜和Ag-BaO纳米薄膜的光致荧光谱

可见，Ag-BaO薄膜的室温光致荧光发射相对于纯Ag纳米粒子薄膜有显著增强，在1.75 eV处增强约9倍，在3.00 eV处增强约19倍.

5.6.2 光致荧光增强机理

Ag纳米粒子是荧光发射的“主角”，Ag纳米薄膜与Ag-BaO薄膜的光致荧光都主要来自于薄膜中Ag纳米粒子的贡献. Ag-BaO薄膜的光致荧光产生于两个基本过程：第一带间间接跃迁辐射复合以及等离子激元非平衡弛豫辐射. 实际上，带间跃迁辐射复合包括两种复合过程：辐射复合和无辐射复合. 表面等离子激元的振荡也分为两种形式：发射型表面等离子激元振荡和非发射型表面等离子激元振荡. 文献[83]的研究结果表明，表面等离子激元振荡有妨碍表面自由电子运动的作用，荧光的增强和淬灭主要取决于Ag表面局域场的增强与金属表面的无辐射能量转移跃迁这两种过程的相互竞争.

第一带间间接跃迁辐射复合作为一种电子-空穴对复合，它引起的发光效率是由内量子效率和外量子效率的乘积决定的. 其中，内量子效率取决于发光复合与非发光复合的竞争，外量子效率（即发射光子数的百分比）主要由薄膜表面的电磁反射条件决定，并受表面形貌等因素制约. 内、外两种量子效率的共同影响决定了最终的荧光效率，这体现了一种非线性关系. Hanamura等[84]曾指出，由于量子约束限制的结果，非线性光学极化率可以被极大地增强. 当Ag纳米粒子埋藏于介质中，一方面，Ag-BaO薄膜的表面具有纳米数量级的起伏度，使得表面的镜面反射系数较相对平滑的Ag纳米粒子薄膜大为减小，光吸收增大，电子的量子跃迁概率增大，于是发光复合的概率也就增大，内量子效率增加；同时Ag纳米粒子的表面效应使得表面局域场增强，发射光子数增多，外量子效率也增加. 另一方面，Ag纳米

粒子与 BaO 界面层中电子陷阱引起的约束效应，减少了载流子被无辐射复合中心捕获的概率. 这些因素导致红光区的荧光增强.

无论是 Ag-BaO 薄膜还是 Ag 纳米粒子薄膜，它们在蓝紫光波段的光致荧光发射，主要来自于由 Ag 纳米粒子的表面等离子激元共振吸收引起的等离子激元与光子之间的耦合作用. 发射型表面等离子激元振荡可与光波发生耦合，非发射型表面等离子激元振荡在适当条件下（满足色散条件时）也可与光波发生耦合. 相对平滑的 Ag 纳米粒子薄膜表面很难满足这种色散条件，但 Ag-BaO 薄膜却不然. Kano 等[85]指出，为了实现光子与金属表面等离子激元的色散匹配条件，复合体系中所选择的相互接触的不同介质材料的折射率必须满足合适的条件. 由于 Ag 纳米粒子的表面效应，以及 Ag 与 BaO 介质具有的不同介电常数（Ag 的约为－5. 2，BaO 的约为－2. 6）[86]和不同的折射率，增加了色散匹配的可能性，这不但使得发射型表面等离子激元振荡与光波发生耦合的概率增大，也使得非发射型表面等离子激元振荡在满足色散条件时与光波发生耦合的概率增大. 由于 Ag 纳米粒子引起的 Ag-BaO 薄膜在蓝紫光区的强烈选择吸收，发射型表面等离子激元振荡对荧光辐射的贡献，加上非发射型表面等离子激元振荡对荧光辐射的贡献，这些非线性叠加使得 Ag-BaO 薄膜在蓝紫光区有显著的光致荧光增强.

从图 5-41 可以看到，Ag 纳米粒子薄膜在红光、蓝紫光两个波段的荧光强度并无明显差别，但 Ag-BaO 薄膜荧光谱在蓝紫光区的荧光强度更强一些（约为红光区荧光强度的 2 倍）. 可见，当 Ag 以纳米粒子的形式埋藏于 BaO 介质后，蓝紫光区和红光区的荧光发射并非同等程度地增强，蓝紫光区的光致荧光增强更为显著. 究其原因，这主要是介质复合薄膜中，第一带间跃迁辐射复合和等离子激元非平衡弛豫辐射两者之间的竞争加剧造成的. 具体来说，埋藏于 BaO 介质中的 Ag 纳米粒子的界面作用，增加了对光致荧光发射有利的因素，但与此同时，也增加了对光致荧光发射不利的无辐射复合的因素. 红光区的荧光产生辐射复合过程伴随着声子的参与，而荧光激发的空间是受多声子过程的非线性和空间不均匀性等因素限制的，这些不利因素的限制使得红光荧光发射更容易受到削弱. 另外，Ag 纳米粒子在增加复合中心的同时，也使得借助于复合中心的非发光复合过程（如激子无辐射复合、表面复合和俄歇复合等）出现的概率增加，这些过程严重地限制辐射复合效率，从而减弱了红光荧光发射. 蓝紫光区的荧光发射并不是来自于带间间接辐射复合过程，而主要来自于 Ag 纳米粒子的等离子激元的贡献. 介质复合薄膜中 Ag 纳米粒子的界面作用带来的荧光增强的因素远远大于不利因素，所以相对于红光区，蓝紫光区的光致荧光增强更为显著. Gersten 等[87]指出，Ag 纳米粒子的等离子激元的能量是 Ag 纳米粒子的尺寸、形状及其周围介质折射率的函数. 此外，从 Ag-BaO 薄膜的光吸收谱中可以看到，Ag-BaO 薄膜在可见光区的不同波段有强烈的选择吸

收，其中蓝紫光区的光吸收强，红光区的光吸收弱. 显然，光吸收越强，荧光发射也越强. 在蓝紫光区，Ag 纳米粒子的等离子激元的共振带与光吸收带重叠，荧光容易得到增强.

参考文献

[1] 张立德，牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京：科学出版社，2001
[2] Nieman G W, Weertman J R, Siegel R W. Mat. Res. Symp. Proc., 1991, 206: 493
[3] Newman R, Chrenko R M. Phys. Rev., 1959, 114(6): 1507
[4] Mo C M, Yuan Z, Zhang L D. Nanostructured Mater, 1995, 5(1): 95
[5] 张琦锋，侯士敏，吴锦雷等. 真空科学与技术学报，2001，21(6)：423
[6] Kreibig U, Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer-Verlag, New York: Heidelberg, 1995
[7] Priestley E B, Abeles B, Cohen R W. Phys. Rev. B, 1975, 12(6): 2121
[8] Mie G. Ann Physik, 1908, 25: 377
[9] Maxwell-Garnett J C. Phil. Trans. Roy. Soc., London, A, 1904, 203: 385
[10] Cohen R W, Cody G D, Coutts M D, et al. Phys. Rev. B, 1973, 8(8): 3689
[11] Tyler W W, Sproull R L. Phys. Rev., 1951, 83(3): 548
[12] Franz C J. Phys. Rev., 1957, 107(5): 1261
[13] Hale D K. J. Mater. Sci., 1976, 11: 2105
[14] Halperin W P. Rev. Mod. Phys., 1986, 58(3): 533
[15] Genzel L, Kreibig U. Z. Physik B, 1980, 37: 93
[16] Ashcroft N W, Mermin N D. Solid State Physics. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976
[17] Bohren C F, Huffman, D R. Absorption and Scattering of Light of Small Particles. New York: John Wiley & Sons Inc, 1983
[18] Rosei R. Phys. Rev. B, 1974, 10(2): 474
[19] Rosei R, Antonangeli F, Grassano U M. Surf. Sci., 1973, 37: 689
[20] Kreibig U. J. Phys. F: Metal Phys., 1974, 4: 999
[21] Kittel C. Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley & Sons Inc, 1986
[22] Christensen N E, Seraphin B O. Phys. Rev. B, 1971, 4(10): 3321
[23] Sproull R L, Bever R S, Libowitz G. Phys. Rev., 1953, 92(1): 77
[24] Zhang G M, Wu Q D. Chinese Journal of Electronics, 1998, 7: 279
[25] Pell E M. Phys. Rev., 1952, 87: 457
[26] Wu J L, Wang C M, Wu Q D, et al. Thin Solid Films, 1996, 281-282(1-2): 249
[27] 沈学础. 半导体光学性质. 北京：科学出版社，1992
[28] 吴锦雷，刘盛. 贵金属，2003，24(3)：1

[29] 刘盛，许北雪，吴锦雷等. 真空科学与技术学报，2002，22(2)：85
[30] Kreibig U, Genzel L. Surf. Sci.，1985，156：678
[31] C. 基泰尔著. 固体物理导论. 杨顺华，金怀诚，王鼎盛等译. 北京：科学出版社，1979
[32] Saito Y, Imamura Y, Kitahara A. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2000, 19(3)：275
[33] Sei T, Takatou N, Kineri T, et al. Materials Science and Engineering B, 1997, 49：61
[34] Wen C, Ishikawa K, Kishima M, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 61：339
[35] Rosei R, Lynch D W. Phys. Rev. B, 1972, 5：3883
[36] 薛增泉，吴全德. 薄膜物理. 北京：电子工业出版社，1991
[37] 张琦锋，刘惟敏，吴锦雷等. 物理学报，2000，49(10)：2089
[38] Franz W. Z. Naturforsch, 1958, 13：484
[39] Keldysh L V. Sov. Phys. JETP, 1958, 34：788
[40] Keldysh L V. Transl. Sov. Phys. JETP, 1965, 20：1307
[41] Vavilov V S, Britsyn K I. Fizika Tverdogo Tela in Russin, 1960, 2：1936
[42] Frova A, Handler P. Phys. Rev. A, 1965, 137：1857
[43] Paige E G S, Ress H D. Phys. Rev. Lett.，1996, 16(11)：444
[44] Gasakov O, Nasledov D N, Slobodchikov S V. Physica Status Solidi A, 1969, 35：139
[45] Bujatti M. J. Appl. Phys.，1969, 40(7)：2965
[46] Tyagai V A, Kas'yan V A, Popov V B, et al. Fizikai Tekhnika Poluprovodnikov, 1974, 8：2335
[47] Kovalevskaya G G, Alyushina V I, Metreveli S G, et al. Fizikai Tekhnika Poluprovodnikov, 1976, 10：2196
[48] Kingston R H. Appl. Phys. Lett.，1979, 34(11)：744
[49] Callaway J. Phys. Rev. A, 1964, 134：998
[50] 张琦锋，张耿民，吴锦雷等. 物理学报，2001，50(3)：561
[51] Peyser L A, Vinson A E, Bartko A P, et al. Science, 2001, 291：103
[52] Marchetti A P, Muenter A A, Baetzold R C, et al. J. Phys. Chem. B, 1998, 102：5287
[53] Varkey A J, Fort A F. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1993, 29：253
[54] Kötz R, Yeager E. J. Electroanal Chem.，1980, 111：105
[55] Wang X Q, Wen H, He T J, et al. Spectrochim Acta A, 1997, 53：2495
[56] Brandt E S. Appl. Spectrosc, 1993, 47(1)：85
[57] Watanabe T, Kawanami O, Honda K, et al. Chem. Phys. Lett.，1983, 102(6)：565
[58] Fedrigo S, Harbich W, Buttet J. J. Chem. Phys.，1993, 99(8)：5712
[59] Félix C, Sieber B, Harbich W, et al. Chem. Phys. Lett.，1999, 313(1-2)：105
[60] Rabin I, Schulze W, Ertl G. J. Chem. Phys.，1998, 108(12)：5137
[61] Kuwahara M, Nakano T, Tominaga J, et al. Jpn. J. Appl. Phys.，Part II, 1999, 38：1079
[62] Tominaga J, Fuji H, Sato A, et al. Jpn. J. Appl. Phys.，Part I, 2000, 39：957
[63] Fuji H, Tominaga J, Men L, et al. Jpn. J. Appl. Phys.，Part I, 200, 39：980
[64] Nakano T, Yamakawa Y, Tominaga J, et al. Jpn. J. Appl. Phys.，Part I, 2001, 40：1531

[65] Tominaga,Mihalcea C,Büchel H,et al. Appl. Phys. Lett. ,2001,78(17): 2417
[66] 张西尧,张琦锋,吴锦雷等. 物理化学学报,2003,19(3): 203
[67] Pan X Y,Zhang X Y,Wu J L,et al. Chin. Phys. Lett. ,2003,20(1): 133
[68] 张敬畅,刘慷,曹维良. 石油化工高等学校学报,2001,14(2): 21
[69] Chou K S,Ren C Y. Material Chemistry and Physics,2000,64(3): 241
[70] 徐绍龄,徐其亨,田应朝等. 无机化学丛书-铜分族,北京: 科学出版社,1995
[71] PHI5300 Instrument Manual. USA: Perkin-Elmer Corporation,1988
[72] Pettersson L A A,Snyder P G. Thin Solid Films,1995,270(1-2): 69
[73] Librardi H,Grieneisen H P. Thin Solid Films,1998,333(1-2): 82
[74] Nirmal M,Brus L. Account Chemistry Research,1999,32: ,407
[75] Vanheusden K,Warren W L,Seager C H,et al. J. Appl. Phys. ,1996,79(10): 7983
[76] Brandt E S. Appl. Spectrosc,1993,47(1): 85
[77] Voll V A. Semiconductors,1995,29(11): 1081
[78] Koller A,Fiedlerová,Králové. Thermochimica Acta,1985,92: 445
[79] Pettinger B,Bao X,Wilcock I,et al. Chem. Int. Ed. Engl. ,1994,33(1): 85
[80] Osborne D H,Haglund R F,Gonella F,et al. Appl. Phys. B,1998,66(4): 517
[81] 林琳,吴锦雷. 物理学报,1999,48(3): 491
[82] 林琳,吴锦雷. 真空科学与技术学报,2000,20(1): 5
[83] Weitz D A,Garoff S,Gersten J,et al. J. Chem. Phys. ,1983,78: 5324
[84] Hanamura E. Phys. Rev. B,1998,37(3): 1273
[85] Kano H,Kawata S. Opt. Lett. ,1996,21: 1848
[86] 李丽君,吴锦雷. 光学学报,1998,18(11): 1551
[87] Gersten J I,Weitz D A,Gramila T J,et al. Phys. Rev. B,1980,22(10): 4562

第六章　金属纳米粒子-半导体薄膜的三阶光学非线性效应

物质在各种特定条件下可能会表现出不同的非线性效应，研究这些非线性效应对揭示自然规律是很有帮助的，人们可以利用这些非线性效应来制备各种有用的器件.

物质的光学特性受到电场影响而发生变化的现象称为电光非线性效应. 物质的折射率受电场影响会发生改变，例如，当压电晶体受光照射并在与入射光垂直的方向上加高电压时，晶体将呈现双折射现象，这时一束入射光变成两束出射光，这种现象称为电光克尔(Kerr)效应. 电光材料大部分是晶体，它们最重要的用途是制造光调制元件、电光开关，也应用于光偏转、可变谐振滤波和电场的测定等方面. 电光开关可用于调 Q 激光器中的快速开关，开关响应时间一般为纳秒数量级.

置于磁场中的物体受到磁场影响后，其光学特性发生变化的现象称为磁光效应. 磁光效应包括磁光法拉第(Faraday)效应、磁光克尔效应等. 偏振光通过带磁性的物体时，其偏振光面将发生偏转，这种现象就是磁光法拉第效应. 具有磁光效应的材料有亚铁磁性石榴石、尖晶石铁氧体、钡铁氧体、铬的三卤化合物等，其中亚铁磁性石榴石被研究得比较多. 利用材料的磁光效应可制成各种磁光元件，也可对激光束的强度、相位、频率、偏振方向及传输方向进行控制.

光场本身也可以产生光学非线性，包括双光子效应、受激拉曼散射、光克尔效应(optical Kerr effect，简称为 OKE)、四波混频等. 人们利用材料的非线性光克尔效应可以制备超快光开关，开关响应时间一般为皮秒数量级.

光子器件的发展要求寻找三阶光学非线性系数大且响应速度快的材料. 金属纳米粒子薄膜材料在线性光学性质上表现出独特的选择性光吸收，在瞬态光学响应中表现出超快弛豫过程，那么，这种薄膜的非线性光学特性会如何呢？本章将讲述 Ag-BaO 和 Ag-Cs_2O 复合介质薄膜以及 Au 纳米粒子薄膜在不同波长激光作用下的飞秒时间分辨光克尔效应，并对金属纳米粒子-半导体薄膜的三阶光学非线性极化率及动态弛豫过程进行讨论. 这种光电薄膜材料的光开关响应时间优于皮秒.

§6.1 光克尔效应

6.1.1 光学介质的非线性极化及其产生的非线性光学效应

当介质受到光场的作用时，它将被极化. 在光场不是很强的情况下，极化强度 $\boldsymbol{P}$ 与极化产生的电场强度 $\boldsymbol{E}$ 成线性关系，即

$$\boldsymbol{P}=\varepsilon_0\chi^{(1)}\boldsymbol{E}, \tag{6-1}$$

式中 $\chi^{(1)}$ 称为介质的线性极化率，表征对光场响应的大小；ε_0 为材料的真空介电常数，$\varepsilon_0=8.854\times10^{-12}$ F/m.

线性光学的特点是：① 在光与物质的相互作用过程中，光学材料的许多参量(如折射率、吸收系数等)与外界光场强度无关，材料对光的吸收只与光波长有关；② 光与物质的相互作用过程满足叠加原理.

随着激光器的发展，人们所能获得的光场强度比过去使用的普通光源的场强可以高出数十万倍. 由光场激发产生的介质极化电场强度可达到与原子内部场强(约 10^{10} V/m)相比拟的程度. 因此，这种情况下由光场激发产生的极化强度矢量不再与光场成线性比例关系，而是表现出非线性效应.

非线性光学与线性光学相比主要不同点是[1]：① 在光与物质的相互作用过程中，物质的光学参量(如折射率、吸收系数等)表现为与光强有关，不再是常数；② 各种频率的光场在与物质的作用过程中因发生非线性耦合而产生新的频谱，不再满足叠加原理.

在处理强光场情况下光与物质的相互作用时，如果介质极化的非线性程度不十分大，可以把极化强度 $\boldsymbol{P}$ 按极化电场强度 $\boldsymbol{E}$ 展开成级数[2,3]，即

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P}&=\varepsilon_0[\chi^{(1)}\boldsymbol{E}+\chi^{(2)}:\boldsymbol{EE}+\chi^{(3)}\vdots\boldsymbol{EEE}+\cdots]\\&=\boldsymbol{P}^{(1)}+\boldsymbol{P}^{(2)}+\boldsymbol{P}^{(3)}+\cdots,\end{aligned} \tag{6-2}$$

式中 $\boldsymbol{P}^{(1)}=\varepsilon_0\chi^{(1)}\boldsymbol{E}$ 称为介质的线性极化强度，$\boldsymbol{P}^{(2)}=\varepsilon_0\chi^{(2)}:\boldsymbol{EE}$，$\boldsymbol{P}^{(3)}=\varepsilon_0\chi^{(3)}\vdots\boldsymbol{EEE}$ 分别称为二阶、三阶极化强度，$\chi^{(1)}$ 为线性极化率，$\chi^{(2)}$、$\chi^{(3)}$ 分别称为二阶、三阶非线性极化率(以此类推). 非线性极化率的大小反映了介质对光场非线性响应的强弱. 考虑到激光光波具有偏振特性，又 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{P}$ 都是矢量，因此非线性极化率 $\chi^{(n)}$ 是 $n+1$ 阶张量($n=1,2,3,\cdots$).

非线性极化是光场与介质相互作用的宏观体现，产生这个宏观结果的微观作用机理可以是多种多样的，其中主要包括[4,5]：

(1) 电子的贡献. 光场的作用可以引起原子、分子及固体等介质中电子云分布的畸变，当光波频率与介质中能级系统的变化发生共振时，还会引起电子能态的重

新分布. 这个过程会产生与入射光相同频率或不同频率的非线性极化，从而产生二阶、三阶或其他高阶非线性光学效应. 该过程的响应时间极快，一般在飞秒数量级.

(2) 分子的重新取向与重新分布. 当光作用于液体、液晶或某些高分子材料时，如果分子是各向异性的，则分子倾向于按光场的偏振方向重新取向. 与此同时，在光场作用区，由于分子在光场作用下感生的电偶极矩之间的相互作用，也会引起分子在空间的重新分布. 分子重新取向或重新分布都会改变介质的折射率. 该过程的响应时间一般在 0.1～1 ps 数量级，它依赖于介质分子转动阻尼的大小.

(3) 分子的振动、转动及晶格的振动. 这种机制最重要的是经历拉曼过程，拉曼振动模或弹性波受到激发而产生非线性极化.

(4) 光场引起的电致伸缩. 光场作用于介质，改变了作用区的体系自由能. 为了使自由能最小，光场作用区介质的密度要发生变化(即电致伸缩机制)，这种改变所造成的折射率改变相当于介质产生了非线性极化.

(5) 温度效应. 当介质对光场存在吸收时，吸收后的能量可通过无辐射跃迁而转变成热能，温度的变化进而引起介质浓度和密度的改变，这些因素都会改变介质的折射率.

按非线性极化项的不同，可以将非线性光学效应分为以下三类[6]：

(1) 二阶非线性效应：主要包括倍(分)频效应、和(差)频效应以及参量放大和参量振荡.

(2) 三阶非线性效应：主要有四波混频、折射率随光强的变化、自聚焦及自相位调制、光克尔效应、光学双稳态等.

(3) 受激光散射效应：包括受激拉曼散射和受激布里渊散射.

光克尔效应是一种和光场感生双折射现象相联系的三阶非线性光学效应[7,8]. 所谓光场感生双折射，即光致各向异性，是指光场激发能够引起三阶非线性介质折射率的变化. 当泵浦光是线偏振光时，介质由方向与泵浦光偏振方向平行和垂直的两种光波所引起的折射率的变化是不同的. 光场感生双折射产生的原因在于，对平行偏振和垂直偏振的两种光波而言，其折射率的变化不仅与光强有关，还分别与三阶非线性极化率的不同张量元 $\chi^{(3)}_{xyyx}$ 和 $\chi^{(3)}_{yyyy}$ 有关，而 $\chi^{(3)}_{xyyx}$ 和 $\chi^{(3)}_{yyyy}$ 一般是不等的. 光场感生的双折射能够改变介质中传播光束的偏振性，因此由光束偏振特性的测量就可以得到光场感生双折射的值.

基于光克尔效应的光克尔门技术是测量材料三阶非线性极化率的有效手段. 光克尔门技术可以简单地描述为：首先利用一束强光作为泵浦光，在介质中产生双折射；再利用一束较弱的光作为探测光，探测光与泵浦光的偏振方向之间成 45° 夹角. 由于介质中存在由泵浦光激发的各向异性，探测光经过介质后会发生偏振方向的改变，若把检偏器放在探测器前，与探测光原偏振方向相垂直，就可以检测得

到这种变化.该信号反映了材料非线性光学响应能力,即三阶非线性极化率的大小.改变泵浦光与探测光之间的时间延迟,记录不同时刻探测光的强度,就可以观察到这种光致各向异性的弛豫过程,此即时间分辨的光克尔门技术.

依据是否在光路中引入局域振子以产生超外差项,利用光克尔效应测量三阶非线性极化率的实验技术可以区分为常规光克尔技术和超外差光克尔技术两种.

6.1.2 常规光克尔效应的理论描述

如果将上述45°偏振的泵浦光分解为垂直和平行偏振的两束光,则可以将光克尔效应理解为一个相位匹配条件自动满足的简并四波混频过程.时间分辨的光克尔效应的描述是建立在四波混频的理论框架中的.

时间分辨光克尔实验中的偏振设置如图6-1所示.探测光的偏振方向沿 x 轴方向,泵浦光与探测光的夹角为45°,光路中置于样品后面的检偏器偏振方向沿 y 轴方向.

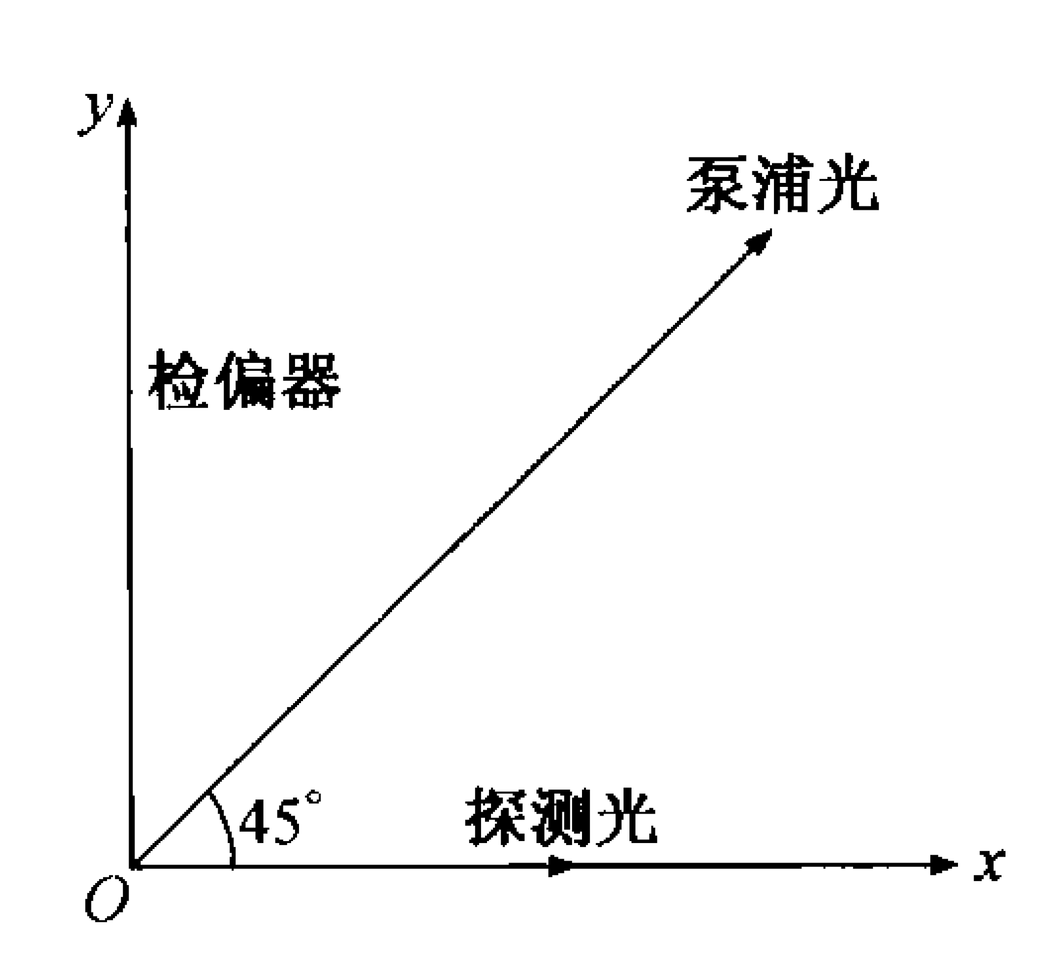


图6-1 光克尔实验中的偏振设置

对于原本各向同性的介质,在光场中其非线性极化强度主要由三阶非线性光学过程产生.三阶非线性极化强度 $\boldsymbol{P}^{\mathrm{NL}}$ 可以写成时间 t 的函数[9,10],即

$$\boldsymbol{P}_i^{\mathrm{NL}}(t) = \boldsymbol{E}_j(t)\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t' \cdot \chi_{ijkl}^{(3)}(t-t')E_k(t')E_l(t'), \tag{6-3}$$

式中 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 是三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的张量元,i,j,k,l 是笛卡儿坐标系里的相应坐标,并利用通常求和规则(即对相同的下角标求和)[11],有

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(t-t') = \sigma_{ijkl}\delta(t-t') + \sum_m \mathrm{d}_{ijkl}^m(t-t'), \tag{6-4}$$

式中 σ 代表电子引起的瞬时响应的贡献,等号右侧第二项 $\sum\limits_m$ 表示对 d_{ijkl}^m 的各种非瞬时响应的贡献求和.

探测光和泵浦光的电场强度 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{pr}}$ 和 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{pp}}$ 分别为

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{pr}} = E_{\mathrm{pr}}\boldsymbol{e}_x, \quad \boldsymbol{E}_{\mathrm{pp}} = (1/\sqrt{2})E_{\mathrm{pp}}\boldsymbol{e}_x + (1/\sqrt{2})E_{\mathrm{pp}}\boldsymbol{e}_y, \tag{6-5}$$

式中 $\boldsymbol{e}_x$ 和 $\boldsymbol{e}_y$ 分别是 x 方向和 y 方向的单位矢量.将式(6-5)代入式(6-3),可得三

阶非线性极化强度在 y 轴方向上的分量

$$P_y^{\mathrm{NL}}(t,\tau)=E_{\mathrm{pr}}(t-\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(t-\tau)}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'[\chi_{yxyx}^{(3)}(t-t')+\chi_{yxxy}^{(3)}(t-t')]|E_{\mathrm{pp}}(t')|^2$$
$$+E_{\mathrm{pp}}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(t-\tau)}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'[\chi_{yxyx}^{(3)}(t-t')+\chi_{yyxx}^{(3)}(t-t')]E_{\mathrm{pr}}(t-t')E_{\mathrm{pp}}^*(t'),\tag{6-6}$$

式中 τ 为探测光的延迟时间，上标“ $*$ ”表示取共轭复数. 等号右侧第一项是通常所考虑的光致折射率变化的贡献，即纯克尔信号，第二项是相干效应的贡献. 在物理上相干效应是由于样品中两束光在时间和空间叠加作用生成了光学感生光栅，部分泵浦光通过该光栅自衍射到与探测光偏振方向相垂直的方向而对克尔信号产生了影响. 因此，只有当泵浦光和探测光在时间和空间上都同时相关时第二项才起作用. 当泵浦光和探测光在时间上错开时，则只有第一项对克尔信号有贡献，它可以直接表征弛豫时间大于激光脉宽的非线性响应. 这就意味着，在泵浦光和探测光的自相关时域内，利用时间分辨光克尔技术测得的样品的非线性响应可能包含两种机制的不同贡献，这一点对于理解零点($\tau=0$)附近响应速度很快的非线性信号产生机理尤为重要. 两种贡献的相对大小则与具体样品有关.

考虑非线性光学作用过程的响应时间比实验用的激光脉冲宽度小许多，即光克尔信号中只有瞬时响应部分(或虽然存在慢速响应，但响应时间很短，可以忽略)的情况，可以将其响应函数近似取为 δ 函数形式，并取该瞬时响应所对应的非线性极化率为

$$\chi_{\mathrm{eff}}^{(3)}=[\chi_{yxyx}^{(3)}+\chi_{yxxy}^{(3)}]/2,\tag{6-7}$$

这样，式(6-6)可近似地表示为

$$P_y^{\mathrm{NL}}(t,\tau)\approx 2E_{\mathrm{pr}}(t-\tau)|E_{\mathrm{pp}}(t')|^2\chi_{\mathrm{eff}}^{(3)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(t-\tau)},\tag{6-8}$$

式中 ω 为光波的角频率.

根据小信号近似下的波动方程，探测器处的电场强度可用 $P_y^{\mathrm{NL}}(t,\tau)$ 表示为[3]

$$E_y(t,\tau)=\mathrm{i}\,\frac{\omega d}{c}\,\frac{2\pi}{n}P_y^{\mathrm{NL}}(t,\tau),\tag{6-9}$$

式中 d 为泵浦光和探测光在样品中的行程，n 为介质的线性折射率，c 为光速.

将电场强度对时间 t 积分，可得到探测器处检测到的信号强度，即探测光经过样品后其强度在 y 轴方向的分量

$$I(\tau)=\frac{nc}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}E_y(t,\tau)E_y^*(t,\tau)\mathrm{d}t\equiv\frac{nc}{2\pi}\langle E_y(t,\tau)E_y^*(t,\tau)\rangle_t,\tag{6-10}$$

式中 E_y^* 是相应的共轭复数. 如果有线性吸收，考虑到泵浦光和探测光经过样品的吸收损耗，$I(\tau)$可以表示为

$$I(\tau)=\frac{nc}{2\pi}\langle E_y(t,\tau)E_y^*(t,\tau)\rangle_t\,\frac{[(1-\exp(-\alpha d)]^2\exp(-\alpha d)}{(\alpha d)^2}$$

$$\propto \int I'^2(t-\tau)I'(t)\mathrm{d}t, \tag{6-11}$$

式中 α 为吸收系数，I' 为入射激光强度.

由式(6-8)～(6-11)可以看出：① 探测器检测到的信号强度与 $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ 的平方成正比，因此常规光克尔实验给出的是三阶非线性极化率的模；② 常规光克尔实验中，信号的强度与入射光强的三次方成正比.

在利用时间分辨光克尔技术测量样品的三阶光学非线性极化率时，通常的方法是取样品瞬态响应在 $\tau=0$ 时刻附近的信号幅度的极大值 $I_{\max,\text{sample}}$（待测样品光克尔信号极大值）与标准样品 CS_2 相应的 $I_{\max,CS_2}$（标准样品光克尔信号极大值）进行参比. 一般在可见光至近红外光波段，样品有效三阶非线性极化率 $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ 的实验测算公式为[12]

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} = \chi_{\text{eff},CS_2}^{(3)}\left(\frac{I_{\max,\text{sample}}}{I_{\max,CS_2}}\right)^{1/2}\left(\frac{n_{\text{sample}}}{n_{CS_2}}\right)^2 \frac{d_{CS_2}}{d_{\text{sample}}} \frac{(\alpha d_{\text{sample}})\exp(\alpha d_{\text{sample}}/2)}{1-\exp(-\alpha d_{\text{sample}})}, \tag{6-12}$$

式中 $\chi_{\text{eff},CS_2}^{(3)}$ 为标准参比样品 CS_2 的三阶非线性极化率，n_{sample} 和 n_{CS_2} 分别为待测样品和参比样品的线性折射率，d_{sample} 和 d_{CS_2} 分别为光在待测样品和参比样品中的行程，α 为样品的光吸收系数. 更直接地，式(6-12)可以由样品的光透过率 T 表达为

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} = \chi_{\text{eff},CS_2}^{(3)}\left(\frac{I_{\max,\text{sample}}}{I_{\max,CS_2}}\right)^{1/2}\left(\frac{n_{\text{sample}}}{n_{CS_2}}\right)^2 \frac{d_{CS_2}}{d_{\text{sample}}} \frac{\ln(1/T)}{(1-T)\sqrt{T}}. \tag{6-13}$$

6.1.3 超外差光克尔效应的产生及其理论描述

超外差光克尔效应(optical heterodyne detection-optical Kerr effect，简称为OHD-OKE)是在常规光克尔方法之上加以改进，引入一个局域振子 E_{LO}：

$$E_{\text{LO}} \propto E_{\text{pr}} \quad 或 \quad E_{\text{LO}} \propto \mathrm{i}E_{\text{pr}}.$$

这一局域振子使得探测器处的信号在原来常规光克尔信号 I_{norm} 的基础上增加了一项 I_{OHD}，即超外差项. I_{OHD} 和 I_{norm} 不同，后者正比于入射光强的三次方，而前者正比于入射光强的平方. 尤为突出的是，依据局域振子的相位的不同，I_{OHD} 是与三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部相联系的，即当 $E_{\text{LO}}\propto \mathrm{i}E_{\text{pr}}$ 时，I_{OHD} 探测 $\mathrm{Re}\chi^{(3)}$；当 $E_{\text{LO}}\propto E_{\text{pr}}$ 时，I_{OHD} 探测 $\mathrm{Im}\chi^{(3)}$. 超外差光克尔效应的这一特点在很大程度上有助于分析非线性介质中光场感生双折射现象的产生机理，这是因为三阶非线性极化率的实部和虚部是与介质的不同光学参量相联系的.

超外差光克尔效应的测量方法有多种[13~18]，其差别在于如何得到局域振子 E_{LO}. 这里介绍的方法如图 6-2 所示，就是在常规光克尔的实验装置基础上，于探测光经过的起偏器和样品之间的位置加入 $\lambda/4$ 光学偏振透镜片，使其主轴方向与起偏器的偏振方向一致，即与泵浦光成 45°夹角；然后再将起偏器的偏振方向改变 θ 角度，θ 一般在 1°～5°之间. 若 $\theta=0°$时，则对应于常规光克尔效应.

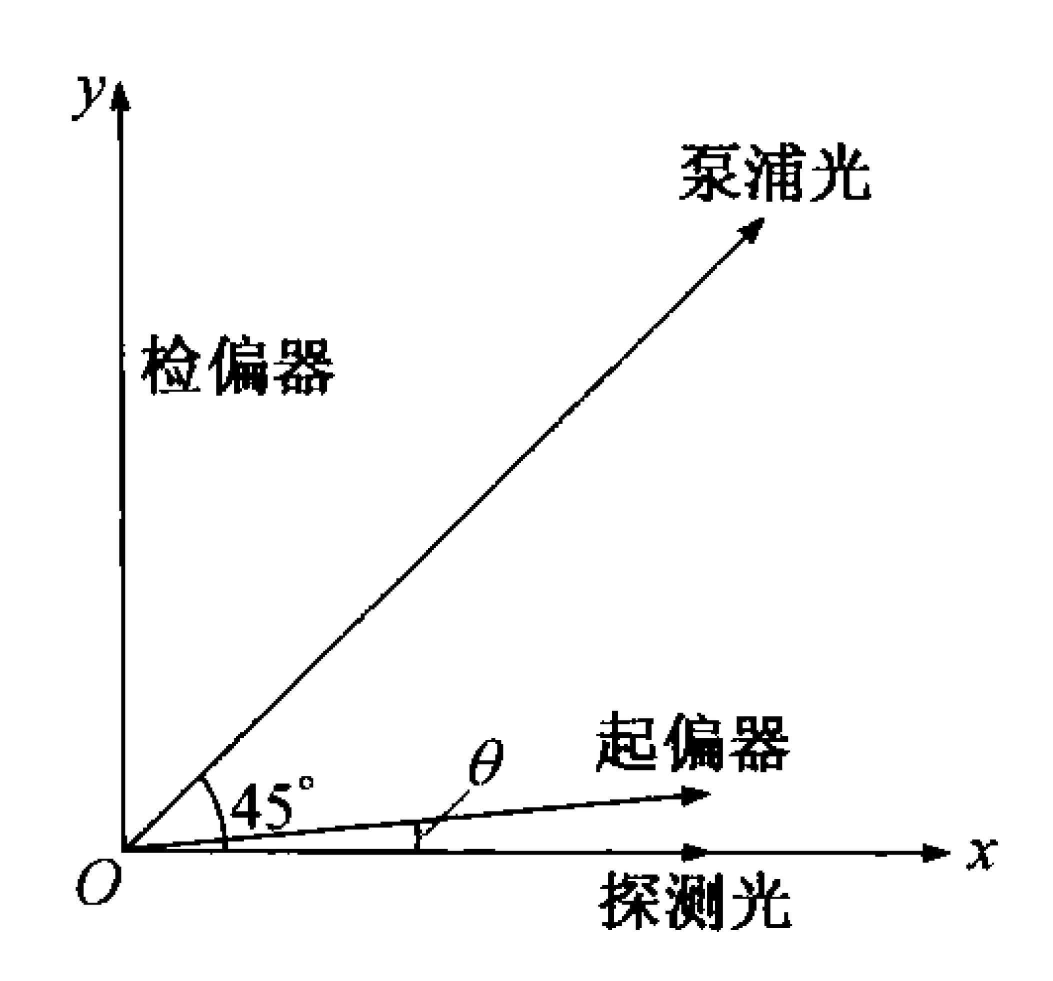


图 6-2　超外差光克尔效应实验中局域振子的产生

探测光经过起偏器和 λ/4 透镜片后，电场强度 $\boldsymbol{E}_{pr}$ 可由 x 轴和 y 轴方向的分量之和表示：

$$\boldsymbol{E}_{pr} = E_{pr}\cos\theta\boldsymbol{e}_x + \mathrm{i}E_{pr}\sin\theta\boldsymbol{e}_y. \tag{6-14}$$

当 θ 很小时，$\sin\theta$ 也很小，探测光在 x 轴方向的分量远大于其在 y 轴方向的分量，因此和泵浦光发生作用的主要是探测光在 x 轴方向上的分量. 探测光在 y 轴方向上的分量即是局域振子 E_{LO}：

$$E_{LO}(t,\tau) = \mathrm{i}E_{pr}(t,\tau)\sin\theta. \tag{6-15}$$

若无 λ/4 透镜片，则

$$E_{LO}(t,\tau) = E_{pr}(t,\tau)\sin\theta. \tag{6-16}$$

由式(6-8)和(6-9)可知，常规光克尔信号的电场强度 E_{norm} 为

$$E_{norm} \propto \mathrm{i}I_{pp}E_{pr}\chi_{eff}^{(3)}, \tag{6-17}$$

式中 I_{pp} 是泵浦光的信号强度. 在超外差光克尔效应中，探测器处信号的电场强度是 E_{norm} 和 E_{LO} 的相干叠加，因此信号强度为

$$I = |E_{norm} + E_{LO}|^2 = I_{norm} + I_{LO} + \mathrm{Re}[E_{norm}^*E_{LO} + E_{norm}E_{LO}^*], \tag{6-18}$$

式中 I_{LO} 和 I_{norm} 分别是局域振子和常规光克尔的信号强度，E_{norm}^* 和 E_{LO}^* 分别是 E_{norm} 和 E_{LO} 相应的共轭复数. 超外差信号 I_{OHD} 由 $\mathrm{Re}[E_{norm}^*E_{LO} + E_{norm}E_{LO}^*]$ 给出，结合式(6-17)可得

$$I_{OHD} \propto 2\mathrm{Re}[\mathrm{i}I_{pp}(E_{pr}^*E_{LO})\chi_{eff}^{(3)}]. \tag{6-19}$$

考虑到光路中插入 λ/4 透镜片时 $E_{LO}(t,\tau)$ 满足式(6-15)，此时由式(6-19)可知

$$I_{OHD} \propto -2I_{pp}I_{pr}\sin\theta\mathrm{Re}\chi_{eff}^{(3)}, \tag{6-20}$$

即 I_{OHD} 探测的是 $\chi_{eff}^{(3)}$ 的实部，式中 I_{pr} 是探测光的信号强度.

而当光路中无 λ/4 透镜片时 $E_{LO}(t,\tau)$ 满足式(6-16)，此时

$$I_{OHD} \propto -2I_{pp}I_{pr}\sin\theta\mathrm{Im}\chi_{eff}^{(3)}, \tag{6-21}$$

即 I_{OHD} 探测的是 $\chi_{eff}^{(3)}$ 的虚部. 由于 θ 很小，可作 $\sin\theta\approx\theta$ 的近似处理，式(6-20)和(6-21)均表明超外差信号强度 I_{OHD} 与起偏器偏振方向的改变量 θ 成正比.

实验中我们将泵浦光经斩波调制，并通过锁定放大方法探测信号，这样只有

和样品的光响应有关的 I_{norm} 和 I_{OHD} 可被检测到，而局域振子引起的 I_{LO} 则被扣除. 因此，最后得到的信号强度 I 是常规光克尔项与超外差项之和，且与 θ 成正比，即

$$I = I_{norm} + I_{OHD} = I_{norm} + \beta\theta, \tag{6-22}$$

式中 β 为一个系数，它与入射光强、泵浦光和探测光在样品中的行程、被测样品三阶非线性极化率、线性折射率及吸收系数等参量相关，可以表示为[19~21]

$$\begin{cases} \mathrm{Re}\beta = -\dfrac{4\pi^2\omega^2 d}{\xi c^3} n^{-1/2} I_{pr} I_{pp} \mathrm{Re}\chi_{eff}^{(3)} \dfrac{(1-\exp(-\alpha d))\exp(-3\alpha d/2)}{\alpha d}, \\ \mathrm{Im}\beta = -\dfrac{4\pi^2\omega^2 d}{\xi c^3} n^{-1/2} I_{pr} I_{pp} \mathrm{Im}\chi_{eff}^{(3)} \dfrac{(1-\exp(-\alpha d))\exp(-3\alpha d/2)}{\alpha d}, \end{cases} \tag{6-23}$$

式中 ξ 为探测光的波矢大小；等号右侧最后一项 $(1-\exp(-\alpha d))\exp(-3\alpha d/2)/\alpha d$ 的引入，是在考虑了常规光克尔项和超外差项对入射光的强度有不同的依赖关系后，对这两项中线性吸收的影响进行的修正.

选择合适的局域振子，可以使超外差项的值 I_{OHD} 远大于常规光克尔项 I_{norm}，此时探测的信号主要是前者. 这就意味着，当激光功率密度不特别高或样品的非线性响应较小时，超外差光克尔技术较常规光克尔技术在测量物质非线性特性上具有一定的优势. 同样地，以 CS_2 标准样品作参比并忽略其在可见光至近红外波段的光吸收，根据式(6-22)和(6-23)，可以得到利用超外差光克尔技术测量样品有效三阶非线性极化率 $\chi_{eff,sample}^{(3)}$ 的计算公式

$$\chi_{eff,sample}^{(3)} = \chi_{eff,CS_2}^{(3)} \left(\frac{I_{max,sample}}{I_{max,CS_2}}\right)^{1/2} \left(\frac{n_{sample}}{n_{CS_2}}\right)^{1/2} \frac{d_{CS_2}}{d_{sample}} \frac{(\alpha d_{sample})\exp(3\alpha d_{sample}/2)}{1-\exp(-\alpha d_{sample})}, \tag{6-24}$$

该式由样品透过率 T 表达的形式为

$$\chi_{eff,sample}^{(3)} = \chi_{eff,CS_2}^{(3)} \left(\frac{I_{max,sample}}{I_{max,CS_2}}\right)^{1/2} \left(\frac{n_{sample}}{n_{CS_2}}\right)^{1/2} \frac{d_{CS_2}}{d_{sample}} \frac{\ln(1/T)}{(1-T)T^{3/2}}. \tag{6-25}$$

需要指出的是，利用超外差光克尔效应测算样品三阶非线性极化率时所使用的公式与在常规光克尔效应情况下的计算公式[见式(6-12)和(6-13)]有所不同，这是由于两种效应在测试原理上的不同所导致的.

§6.2　金属纳米粒子-半导体薄膜的光克尔效应

6.2.1　Ag-BaO 薄膜的光克尔效应

1. 超快光克尔效应

对于金属纳米粒子复合介质薄膜，飞秒时间分辨常规光克尔效应的实验系

统如图 6-3 所示．由一台多线氩离子激光器-泵浦克尔镜锁模钛蓝宝石激光器作为激光光源，激光脉冲宽度为 120 fs，重复频率为 76 MHz，输出单脉冲能量为 24 nJ，波长在 790～870 nm 范围可调谐（实验中设定为 820 nm）．激光脉冲经分光镜 M2 分光后，变为强度比为 10∶1 的两束光，分别作为泵浦光和探测光．泵浦光经光学延迟线后，经分光镜 M3 反射，再由斩波器调制后被透镜 L1 聚焦在薄膜样品表面，光斑直径约为 20 μm．泵浦光的作用是在薄膜体内产生光致各向异性．探测光经棱镜反射后，经起偏器 P1 变为与泵浦光偏振方向成 45°夹角，并被 L1 聚焦在样品表面（与泵浦光同一点处）．通过样品的探测光被透镜 L2 收集，经由检偏器 P2 后被探测器接收，其中 P2 的偏振方向设置为与 P1 的偏振方向相垂直的状态．利用计算机调节光学延迟线以改变泵浦光脉冲与探测光脉冲到达样品表面的延迟时间，记录探测光强度，可得到光克尔信号随延迟时间的变化曲线．

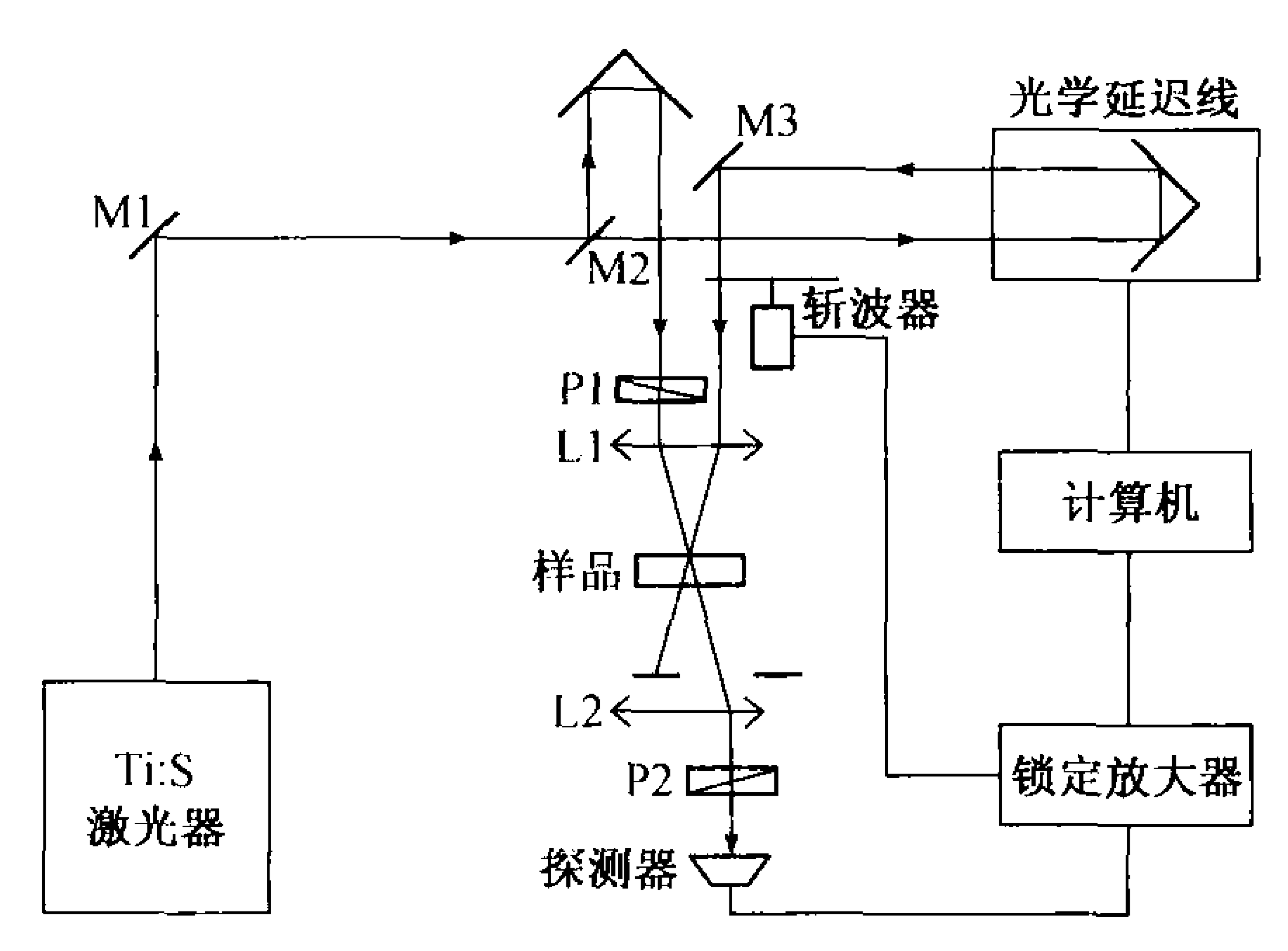


图 6-3　飞秒时间分辨常规光克尔效应的实验系统示意图

张琦锋[22]对金属纳米粒子-半导体薄膜 Ag-BaO 进行了时间分辨光克尔效应实验，实验结果如图 6-4 所示，光克尔效应的响应时间为 280 fs（即峰的半高宽）．Ag-BaO 复合薄膜实验样品厚度约 30 nm，薄膜中的 Ag 纳米粒子平均直径约 10 nm．作为比较，图中给出了相同实验条件下标准参比样品 CS_2 的光克尔效应，其在零点附近的信号极大值被用于估算待测样品的三阶非线性极化率[23,24]．为了确认信号来源，还需在相同实验条件下测试玻璃基底的响应．由实验曲线可见，玻璃基底对测量结果的影响很小，可以忽略不计．

图 6-5 所示为上述 Ag-BaO 复合薄膜与厚度约 500 nm 的连续 Ag 薄膜光克尔信号的比较，可以看到，Ag-BaO 纳米粒子复合薄膜的非线性效应强度要大得多．

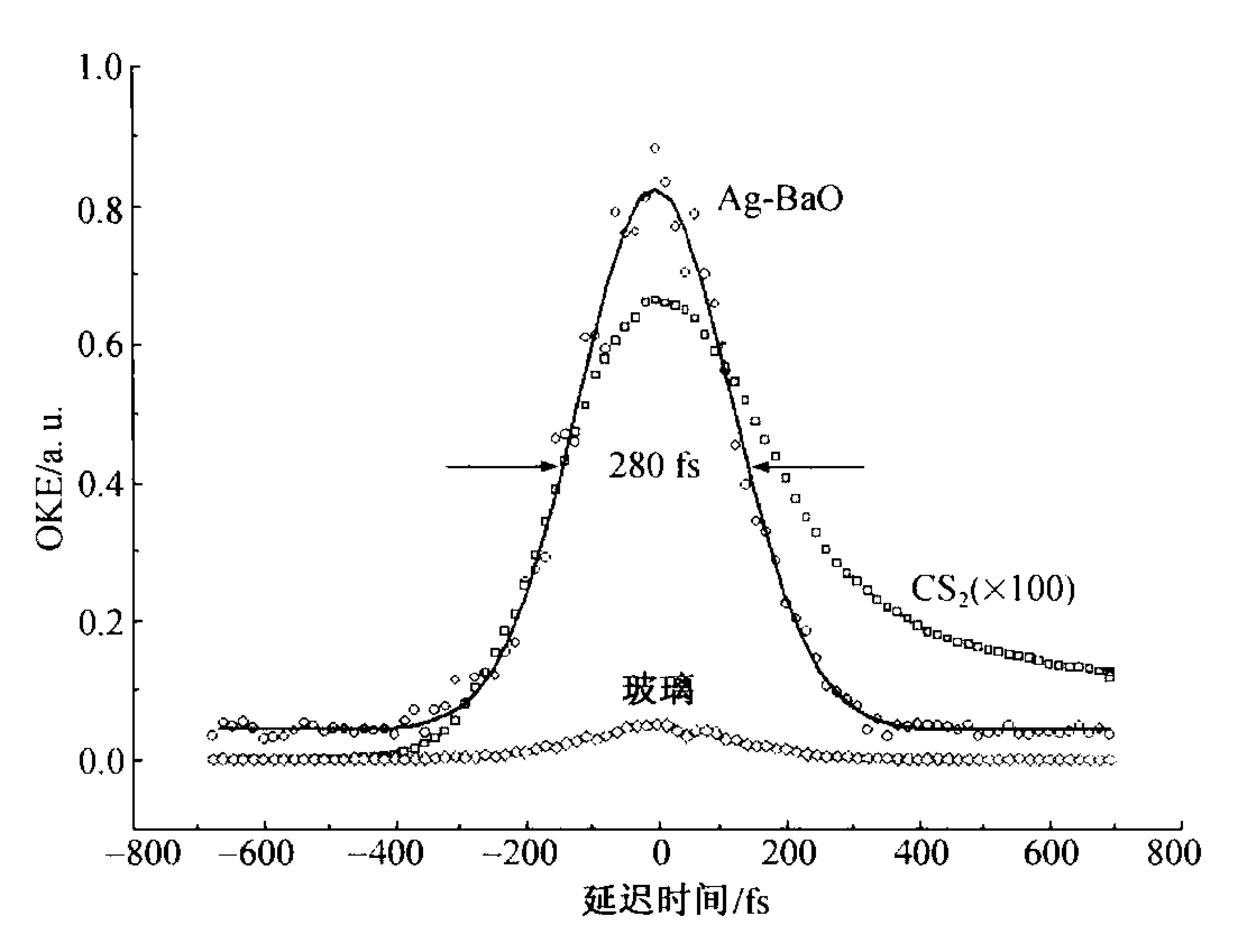


图 6-4 Ag-BaO 复合薄膜的时间分辨光克尔效应

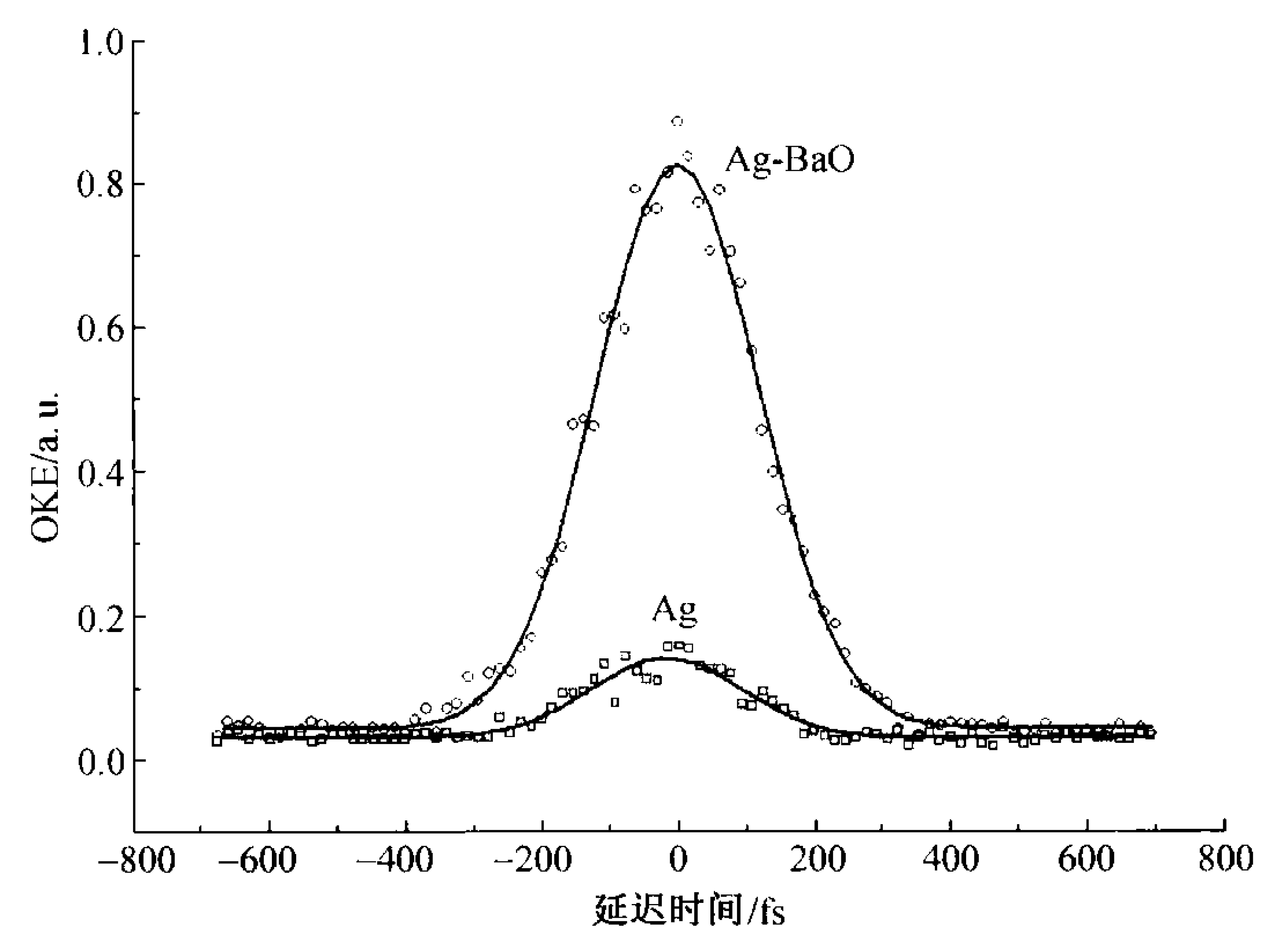


图 6-5 Ag-BaO 复合薄膜与连续 Ag 薄膜的光克尔信号比较

2. 光克尔信号与粒子尺寸间的依赖关系

取一组 Ag-BaO 复合薄膜，埋藏于其中的 Ag 纳米粒子平均直径不同，按直径由小到大依次编号为 1 号，2 号和 3 号，薄膜厚度依次为 30 nm，50 nm 和 100 nm. 图 6-6(a)～(c)为 Ag-BaO 复合薄膜 1～3 号样品的 TEM 形貌像，对应的 Ag 纳米粒子的平均直径分别为 10 nm，20 nm 和 30 nm.

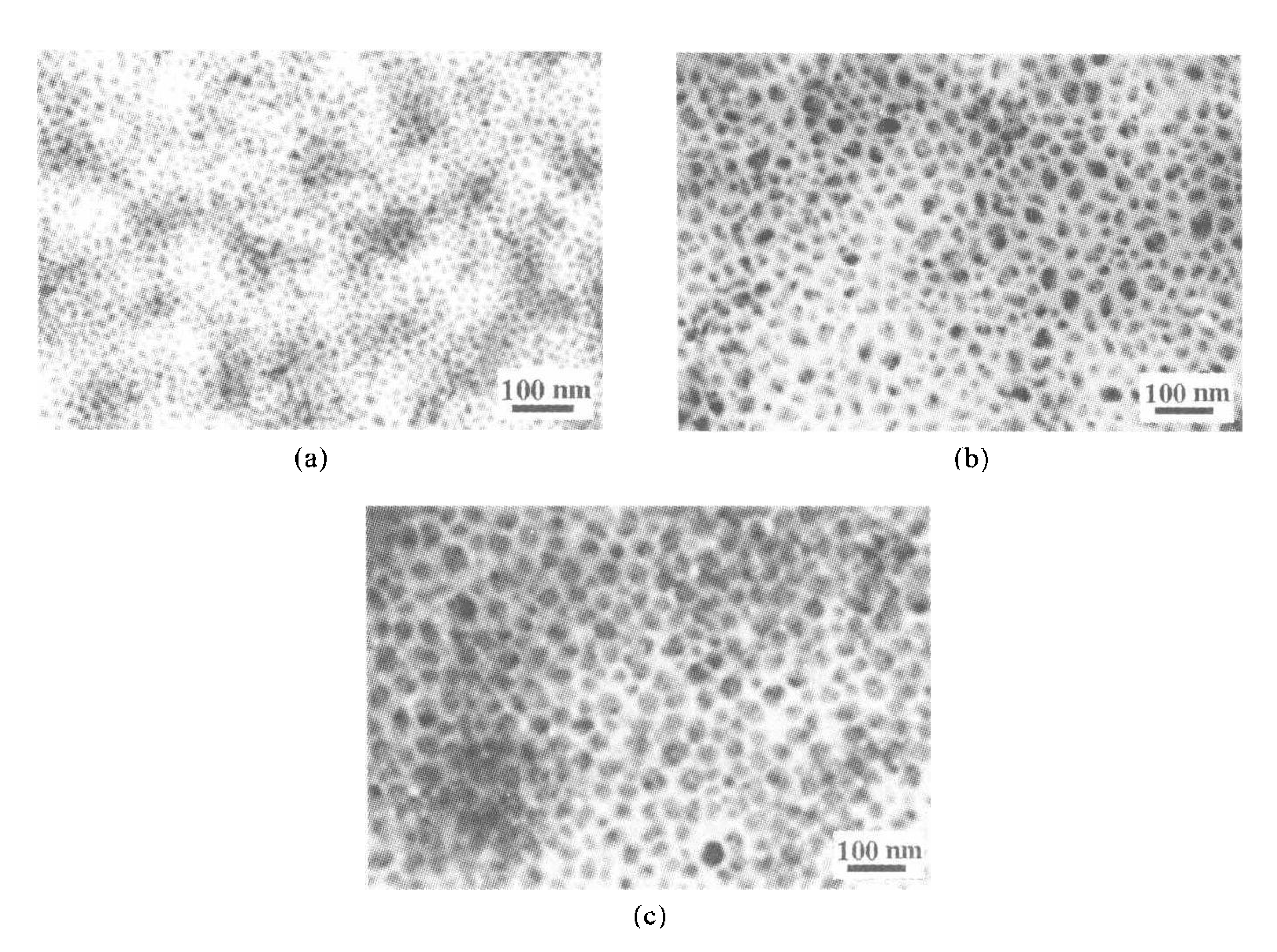


图 6-6　Ag-BaO 复合薄膜 1～3 号样品的 TEM 形貌像

(a) 1 号样品；(b) 2 号样品；(c) 3 号样品

图 6-7 为该组样品的吸收光谱. 图中箭头所示为光克尔测试中所用的激光波长(820 nm)位置，可见，样品对该波长的吸收很小.

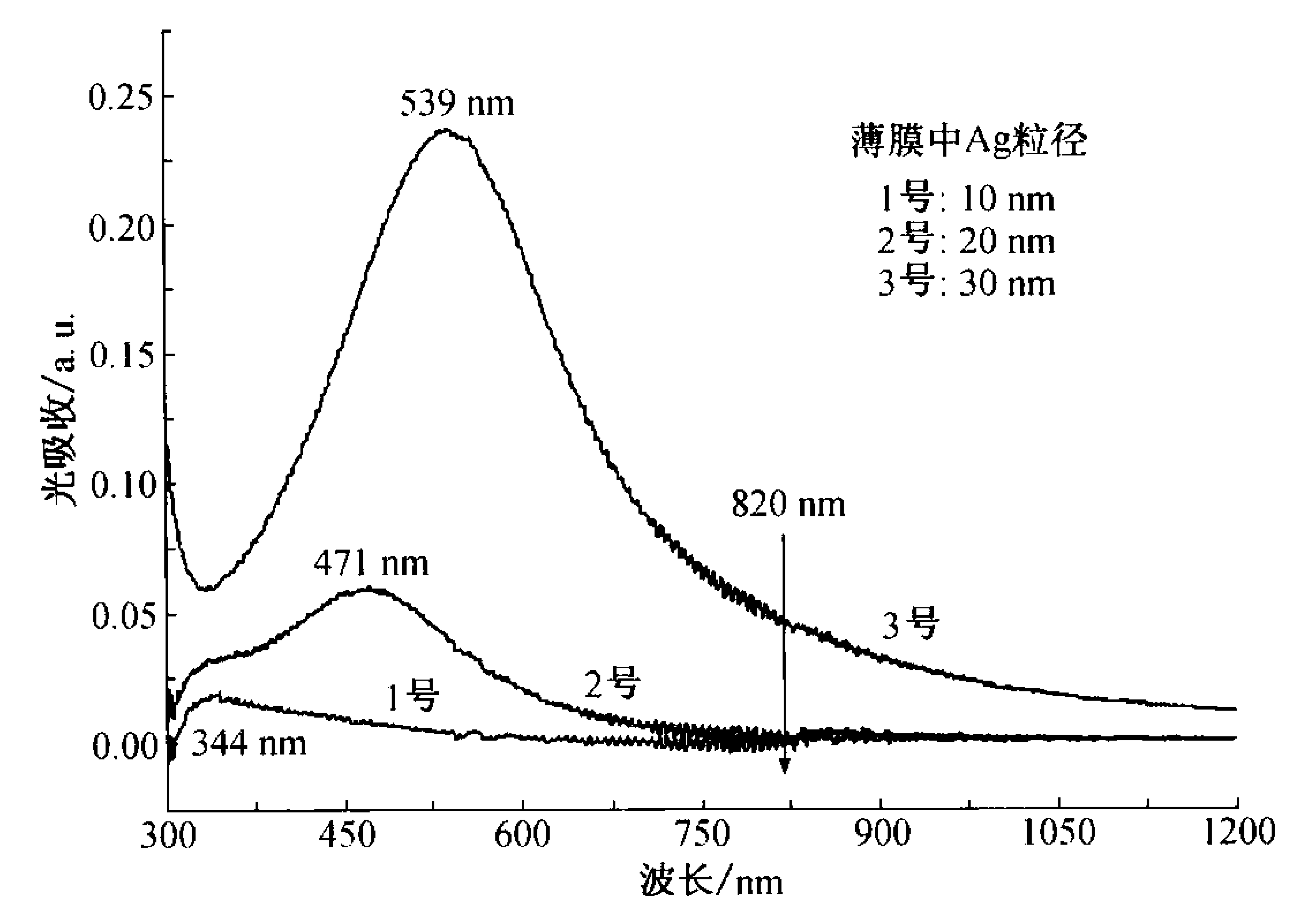


图 6-7　Ag-BaO 复合薄膜 1～3 号样品的光吸收谱

图 6-8 给出了该组样品的光克尔效应测量结果，可以看到，光克尔信号的幅值对 Ag 纳米粒子的直径有明显的依赖关系，即光克尔信号的强度随粒子尺寸的减小而增大.

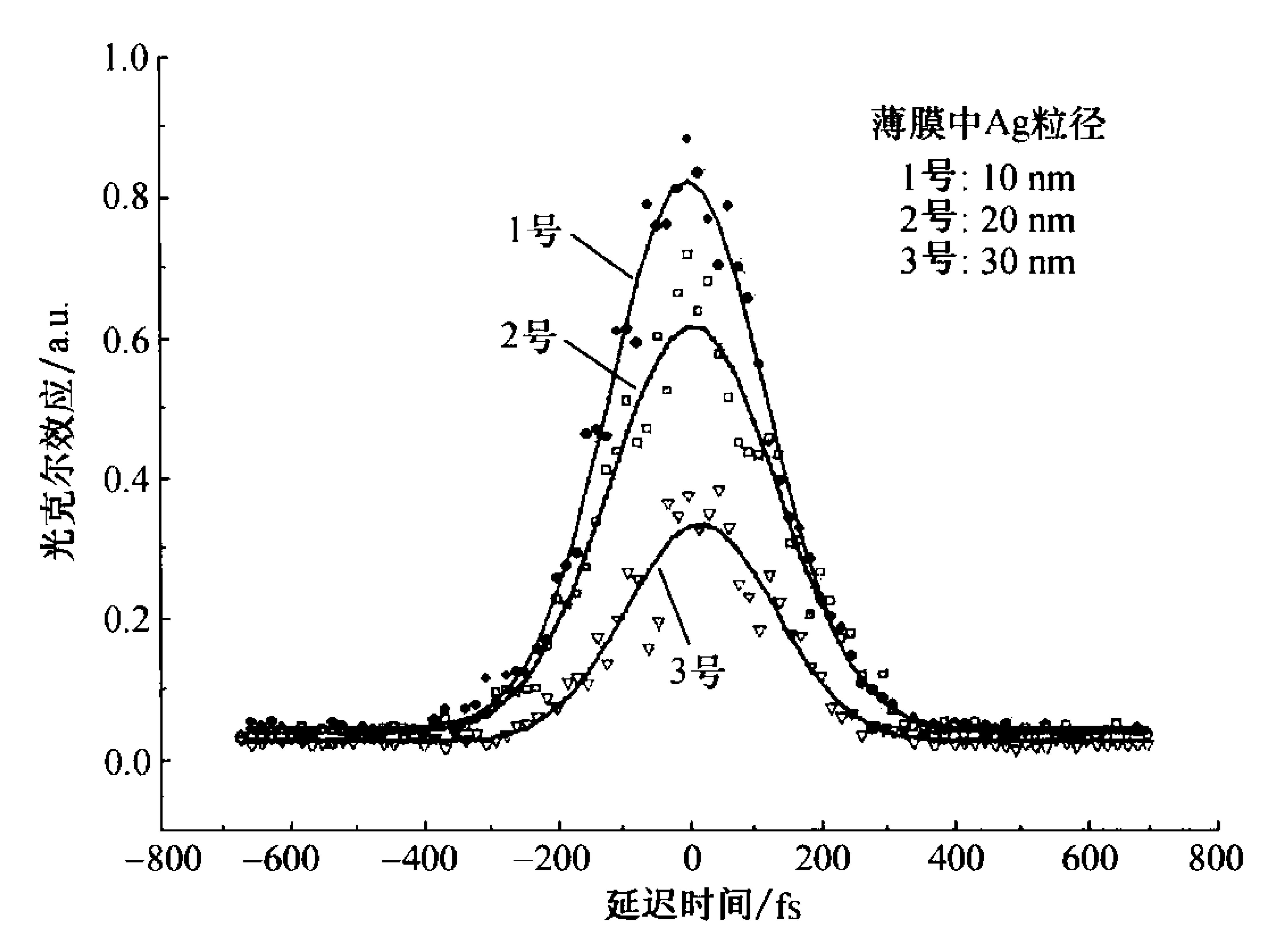


图 6-8 Ag-BaO 复合薄膜 1～3 号样品的常规光克尔效应

3. 有效三阶非线性极化率 $\chi_{eff}^{(3)}$ 的测算

利用式(6-13)可以测算 Ag-BaO 复合薄膜 1～3 号样品的有效三阶非线性极化率的量，其中标准参比样品 CS_2 在波长 820 nm 的 $\chi_{eff,CS_2}^{(3)}$ 取值[25,26]为 1×10^{-13} e. s. u. (e. s. u. 表示静电单位制)，折射率 n_{CS_2} 的取值为 1. 63，其他各参量的取值及计算结果列于表 6-1.

表 6-1 Ag-BaO 复合薄膜有效三阶非线性极化率的计算结果

编 号	$T/(\%)$	d_{sample}/nm	d_{CS_2}/μm	I_{sample}/a. u.	I_{CS_2}/a. u.	n_{sample}	$\chi_{eff,sample}^{(3)}$/e. s. u.
1	98	30	200	0. 83	67	2	1.15×10^{-10}
2	95	50	200	0. 62	67	2	6.17×10^{-11}
3	80	100	200	0. 34	67	2	2.71×10^{-11}

测算结果表明，Ag-BaO 复合薄膜的 $\chi_{eff}^{(3)}$ 在 $10^{-11}\sim10^{-10}$ e. s. u. 数量级，$\chi_{eff}^{(3)}$ 的大小与纳米粒子尺寸间存在依赖关系，即 $\chi_{eff}^{(3)}$ 随粒子尺寸的减小而增大. 我们将埋藏有金属纳米粒子的复合薄膜的 $\chi_{eff}^{(3)}$ 称为有效三阶非线性极化率，是为了与金属纳米粒子固有的三阶非线性极化率 $\chi_{m}^{(3)}$ 相区别.

$\chi_{eff}^{(3)}$ 和 $\chi_{m}^{(3)}$ 之间的关系由下式给出[27～29]：

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} = p|f_1|^2|f_2|^2\chi_m^{(3)}, \tag{6-26}$$

式中 p 为金属纳米粒子的体积分数；f_1 为局域场因子，与光场在金属纳米粒子中产生的内部电场有关；f_2 为表面等离子激元共振增强因子，反映复合薄膜光吸收的影响. f_1 和 f_2 可表示为

$$f_1 = 3\varepsilon_i/(\varepsilon_m + 2\varepsilon_i), \tag{6-27}$$

$$f_2 = 3\varepsilon_i/[(1-p)\varepsilon_m + (2+p)\varepsilon_i], \tag{6-28}$$

式中 ε_m 和 ε_i 分别为金属纳米粒子和周围介质的介电常数.

式(6-26)表明，金属纳米粒子复合薄膜的非线性效应一方面取决于埋藏于薄膜中的金属纳米粒子固有的三阶非线性极化特性，另一方面也与周围介质及薄膜结构有关.

分别取 Ag 纳米粒子在波长为 820 nm 处的光频复介电常数 ε_m 和周围介质的介电常数 ε_i 为

$$\varepsilon_m = \widetilde{N}^2 = (0.04 + i5.7)^2, \quad \varepsilon_i = 4,$$

其中 $\widetilde{N}$ 为 Ag 纳米粒子的复折射率，与 1～3 号样品对应的 p 分别为 0.1，0.2 和 0.3，根据式(6-26)～(6-28)可以计算出相应的 Ag 纳米粒子的 $\chi_m^{(3)}$ 分别为 1.45×10^{-8} e.s.u.，2.73×10^{-9} e.s.u. 和 4.76×10^{-10} e.s.u.. 把这三个数值与表 6-1 中的数值相比较，可看到，复合薄膜的有效三阶非线性极化率比金属纳米粒子的固有三阶非线性极化率小了近 1～2 个数量级，这是因为入射激发波长远离复合薄膜表面等离子激元共振吸收峰位的缘故. 事实上，如果选择激发波长位于复合薄膜表面等离子激元共振吸收峰位附近，通过简单的计算就可以发现，此时 $|f_1|^2|f_2|^2$ 的值大于 1，$\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ 将得到 $p|f_1|^2|f_2|^2$ 倍的增强. 不过，当激发波长位于薄膜表面等离子激元共振吸收峰位附近时，尽管可以获得更大的有效三阶非线性极化率，但由薄膜对入射激光产生的强烈吸收而引起的热效应可能导致薄膜结构的变化.

6.2.2 Ag-Cs_2O 薄膜的光克尔效应

Ag-Cs_2O 薄膜也是金属纳米粒子埋藏在半导体介质中构成的复合薄膜. 在与 Ag-BaO 薄膜相同的实验条件下，张琦锋[30]测试了这种薄膜的光克尔效应，也获得了超快时间响应的结果，时间分辨光克尔效应的峰的半高宽是 114 fs，如图 6-9 所示. 可见，金属纳米粒子-半导体薄膜具有超快时间响应和高极化率的三阶光学非线性效应.

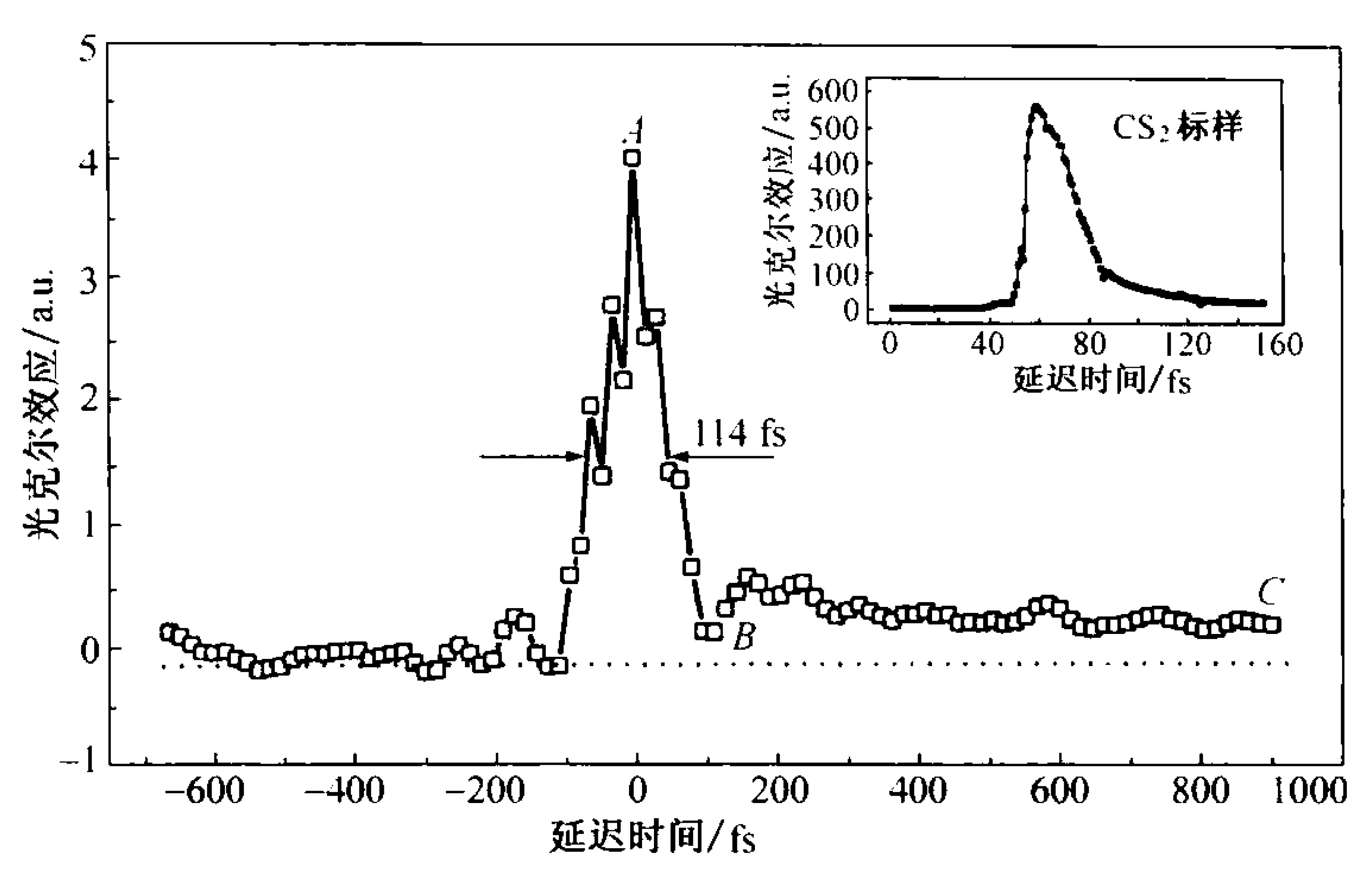


图 6-9　$Ag-Cs_2O$ 复合薄膜的时间分辨光克尔效应

6.2.3　金属纳米粒子-半导体薄膜超快光克尔效应机理

图 6-4 所示 Ag-BaO 复合薄膜的时间分辨光克尔效应表现出一个随激光激发快速上升达到峰值后迅速下降的瞬态响应过程，响应谱线的半高宽约为 280 fs，且谱线基本上在延迟时间的零点左右对称. 如图 6-5 和图 6-7 所示的结果进一步表明，这一响应的幅值与薄膜体内 Ag 纳米粒子的尺寸大小等因素有关. 因此可以推断，Ag-BaO 复合薄膜光克尔效应主要与 Ag 纳米粒子中电子的行为相关.

根据光克尔效应的理论描述，在如图 6-3 所示的实验条件下，延迟时间零点附近的光克尔信号一方面来自于光场感生双折射现象导致的探测光偏振方向的改变，另一方面也必须考虑相干效应可能产生的影响. 光克尔效应中相干效应的影响可以简单地描述为：在泵浦光和探测光的自相关时域范围内，两束光在样品处发生相干，并使作用区物质的光学性质(如折射率、吸收系数等)变成空间调制的，即形成干涉光栅；泵浦光在该干涉光栅的作用下发生自衍射，而在与探测光偏振方向相垂直的方向上产生分量，这部分光能够通过位于探测器前的检偏器而产生光克尔信号. 由于泵浦光和探测光的自相关过程发生在零点附近且持续时间小于脉冲宽度，故相干效应形成的干涉光栅为一个瞬态光栅，由其引起的光克尔信号表现为关于延迟时间零点对称的瞬态响应. 据此，薄膜在延迟时间零点附近的瞬态光克尔效应应该是上述两种诱发机制共同作用的结果：其一为光场感生双折射导致的探测光偏振方向的变化，其二为相干效应在薄膜体内建立起瞬态光栅进而引起的泵浦光的自衍射. 这两种机制的产生都与薄膜体内的电子激发有关. 就 820 nm 波长激光作用下的薄膜而言，被激发的主要是 Ag 纳米粒子中的导带电子. 我们将薄膜体内与电子激发相关联的折射率变化区分为由导带电子带内跃迁引起的非线性极化和由热电子非平衡分布引起的

费米面模糊两个方面来讨论 Ag-BaO 薄膜的三阶非线性光学响应过程.

1. 导带电子带内跃迁引起的三阶非线性极化及其导致的折射率变化

在金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜中,引起光克尔效应的主要原因之一是限域在金属纳米粒子中的导带电子带内跃迁产生的沿泵浦光偏振方向的非线性极化,即电子云的畸变.这种电子跃迁产生的非线性极化可以进而引起薄膜折射率的变化.因为泵浦光是线偏振光,在金属纳米粒子中导致的折射率变化在与泵浦光偏振方向平行和垂直的两个方向上是不同的,这就导致了光感生双折射现象的出现.结果是探测光在经过样品被激发区域时偏振方向发生改变,对光克尔信号产生贡献.考虑到电子云畸变产生的非线性极化过程极快,持续时间一般仅有几十飞秒,因此与其相应的光克尔效应通常是随泵浦激光脉冲的作用而瞬变的.应指出的是,对于理想的连续金属薄膜而言,这一极化过程不会发生,因为按照索末菲(Sommerfeld)自由电子模型,连续金属薄膜中的导带电子被认为是自由的.

Hache 等[31]最早从量子力学的观点对金属纳米粒子体系中由导带电子带内跃迁引起的三阶光学非线性问题进行了理论研究,基本模型是三维无限深势阱中有限个相互独立的电子对光波场的响应.依据他们的理论,金属纳米粒子因带内电子跃迁而引起的固有三阶非线性极化率可以表示为

$$\chi_{\text{intra}}^{(3)} = -\mathrm{i}\,\frac{64}{45\pi^2}t_1 t_2\,\frac{1}{r^3}\,\frac{e^4}{m^2\hbar^5\omega^7}E_{\mathrm{F}}^4 g_1(\nu)(1 - r/r_0), \tag{6-29}$$

式中 t_1 和 t_2 分别为电子的能级寿命和电子弛豫时间,r 为金属纳米粒子半径,e 和 m 分别为电子的电量和有效质量.E_{F} 为费米能级,$\hbar\omega$ 为入射光子能量,

$$r_0 = \frac{t_2(2E_{\mathrm{F}}/m)^{1/2}g_1(\nu)}{g_2(\nu) + g_3(\nu)}, \tag{6-30}$$

$g_1(\nu)$,$g_2(\nu)$和 $g_3(\nu)$分别为与光频率 ν 相关的函数,在数值上均近似为 1.

由式(6-29)可以看出:

(1) 金属纳米粒子中带内电子跃迁引起的非线性极化主要贡献于三阶非线性极化率的虚部;

(2) 三阶非线性极化率的大小与金属纳米粒子的尺寸大小有关,随粒子半径的减小,$|\chi_{\text{intra}}^{(3)}|$增大,这反映了金属纳米粒子中限域效应对电子云极化的影响;

(3) 三阶非线性极化率虚部的取值正负与粒子的尺寸大小有关:当 $r<r_0$ 时,$\mathrm{Im}\chi_{\text{intra}}^{(3)}$为负值;当 $r>r_0$ 时,$\mathrm{Im}\chi_{\text{intra}}^{(3)}$为正值.

金属纳米粒子中因导带电子的带内跃迁而产生的三阶非线性极化能够在非常短的时间内引起薄膜折射率的变化.在泵浦-探测技术中的自相关时域,泵浦光与探测光相干形成瞬态光栅,泵浦光在该光栅作用下发生自衍射,其在与探测光偏振

方向相垂直的方向上产生的分量亦会贡献于光克尔信号. 瞬态光栅的形成与泵浦光和探测光的干涉有关,考虑到这种相干过程仅在两个脉冲的自相关时域内发生,因此相干效应产生的光克尔效应弛豫过程是瞬变的. 因为瞬态光栅建立的前提是折射率的空间调制,而折射率的变化又源自电子云的畸变,故基于瞬态光栅的泵浦光的自衍射效率(即相干效应)对光克尔信号的贡献大小与薄膜中金属纳米粒子的尺寸之间存在一定的依赖关系.

2. 热电子引起的费米面模糊及其导致的折射率变化

在超短激光脉冲的作用下,金属纳米粒子体内费米能级附近电子的能态分布会因激光的热作用而产生非平衡状态,并导致费米面的模糊. 费米面的模糊意味着复合薄膜有效介电常数的变化,反映在光学性质上即为复折射率的变化. 由于非平衡热电子的分布在泵浦光作用的瞬间会沿泵浦光的偏振方向产生一定的取向,因此费米面模糊而产生的折射率变化也会在薄膜中引起光场感生的双折射效应. 这就意味着,探测光经过薄膜体内被激发区域时偏振方向发生变化,从而在与其原偏振方向相垂直的方向上产生分量并导致光克尔信号. 考虑到热电子分布沿泵浦光偏振方向的取向会在很短的时间(相应于电子的热化时间)内迅速消失,故由热电子贡献的光致各向异性及其导致的光克尔效应是一个随激发脉冲瞬变的响应.

非平衡电子分布导致的费米面模糊以及进而导致的薄膜复折射率变化,同样会因泵浦光与探测光的相干而产生空间调制并形成瞬态光栅. 泵浦光通过该光栅时因发生自衍射而对光克尔信号产生贡献.

与导带电子带内跃迁导致的瞬态折射率变化不同,热电子引起的复折射率变化在整个非平衡电子的产生与弛豫过程中都存在. 不过,当泵浦激光脉冲作用结束,热电子沿泵浦光偏振方向的取向消失后,折射率变化将不能被实验系统所探测. 这是因为,热电子分布沿泵浦光偏振方向的取向消失后,在与泵浦光相平行和相垂直方向上产生的折射率变化趋于一致,此时尽管薄膜中存在折射率的变化,但对通过其中的探测光的偏振方向不再产生影响,即不会引起光克尔信号. 就相干效应对光克尔信号的贡献而言,因薄膜折射率变化而产生空间调制并形成光栅的前提是泵浦光与探测光的相干,这种相干只在泵浦-探测的自相关时域内发生. 因此,在泵浦激光脉冲作用结束后,尽管薄膜中仍然存在折射率的变化,但由于泵浦光与探测光之间相干性的消失而使得光栅无法建立,相应地,也就不存在泵浦光的自衍射现象及由此产生的光克尔信号.

考虑到薄膜的光致折射率变化,泵浦光激发下有效介电常数的变化 $\Delta\epsilon_{eff}$ 与三阶非线性极化率 $\chi_{hot}^{(3)}$ 之间的关系可以表示为[31~33]

$$\Delta\epsilon_{eff} = 12\pi\chi_{hot}^{(3)}\,|E(\omega)|^2, \tag{6-31}$$

式中 $E(\omega)$为入射光的电场强度. 该式表明，在入射光强一定的情况下，有效介电常数实部和虚部的变化分别与三阶非线性极化率的实部和虚部成正比.

为了考察超短激光脉冲作用下薄膜有效介电常数实部与虚部的变化，可以对 Ag-BaO 复合薄膜在 820 nm 波长激光作用下的瞬态光学响应(透射谱和反射谱)进行测量，如图 6-10 所示，图中 $\Delta T/T$ 和 $\Delta R/R$ 分别为瞬态光谱反映出的透过率和反射率的相对变化量.

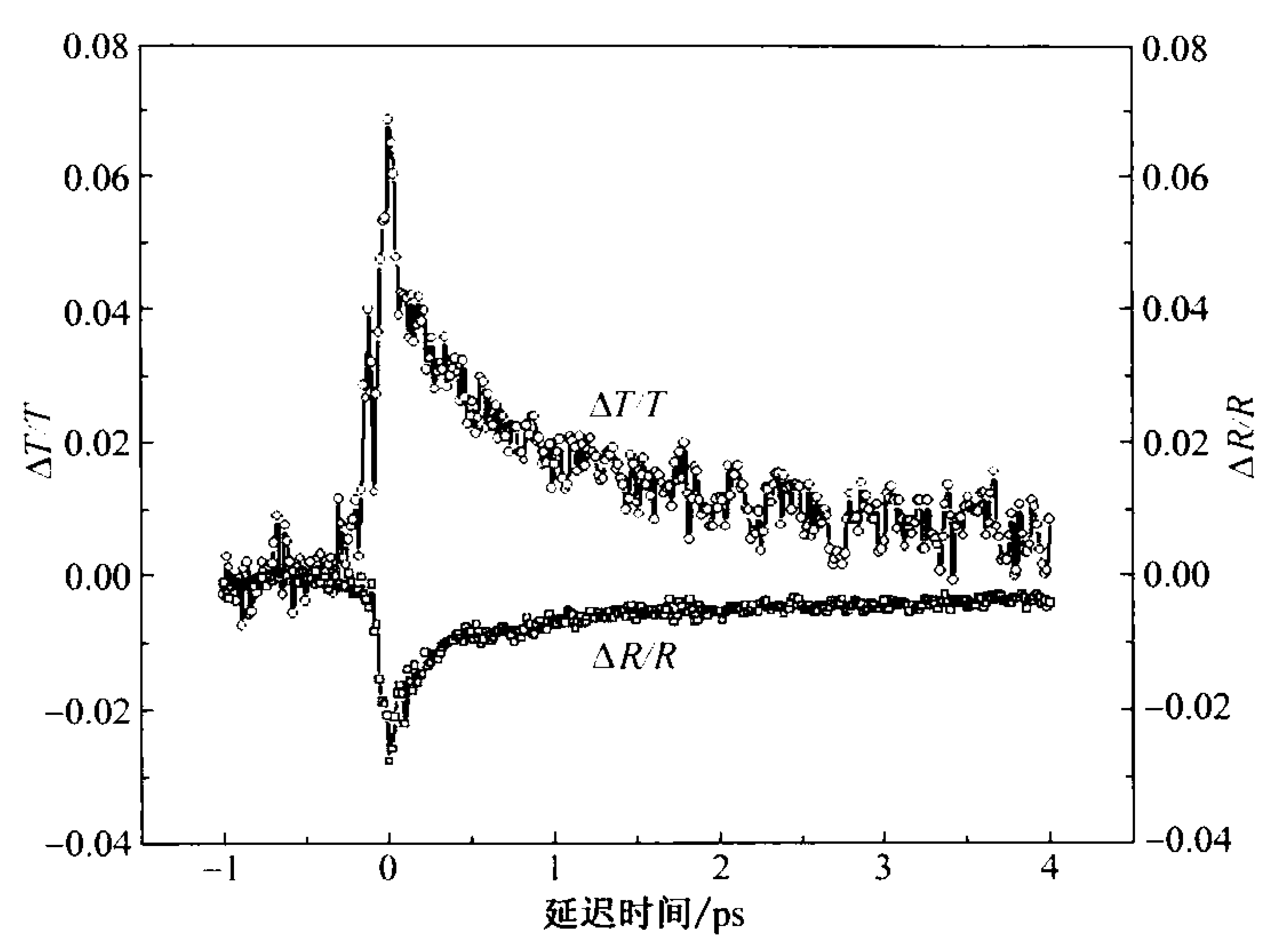


图 6-10　Ag-BaO 复合薄膜的瞬态透射谱和反射谱的相对变化

薄膜有效介电常数的变化与瞬态光谱间的关系可由以下方程组描述[34,35]：

$$\begin{cases}(BC-AD)\Delta\varepsilon_1 = B(\Delta T/T) - D(\Delta R/R), \\ (BC-AD)\Delta\varepsilon_2 = C(\Delta R/R) - A(\Delta T/T),\end{cases} \tag{6-32}$$

式中 $\Delta\varepsilon_1$ 和 $\Delta\varepsilon_2$ 分别对应于薄膜有效介电常数实部和虚部的变化，A、B、C 和 D 是四个与入射波长 λ、薄膜厚度 d、金属纳米粒子折射率的复共轭 $\widetilde{N}^* = n - \mathrm{i}k$ 及基质折射率 n_0 有关的常系数，它们由下面迭代关系式给出[36]：

$$\begin{cases}\tilde{\theta} = 2\pi\mathrm{i}d/\lambda, \quad \tilde{\rho} = \tilde{\theta}\widetilde{N}^*, \\ \widetilde{X}' = (n_0 - \widetilde{N}^*)(\widetilde{N}^* + 1)\mathrm{e}^{\tilde{\rho}} + (n_0 + \widetilde{N}^*)(\widetilde{N}^* - 1)\mathrm{e}^{-\tilde{\rho}}, \\ \widetilde{Y} = [(n_0 + 1 + 2\widetilde{N}^*) + \tilde{\theta}(\widetilde{N}^* + 1)(n_0 + \widetilde{N}^*)]\mathrm{e}^{\tilde{\rho}} \\ \qquad + [(n_0 + 1 - 2\widetilde{N}^*) - \tilde{\theta}(\widetilde{N}^* - 1)(n_0 - \widetilde{N}^*)]\mathrm{e}^{-\tilde{\rho}}, \\ \widetilde{Y}' = [(n_0 - 1 - 2\widetilde{N}^*) + \tilde{\theta}(\widetilde{N}^* + 1)(n_0 - \widetilde{N}^*)]\mathrm{e}^{\tilde{\rho}} \\ \qquad + [(n_0 - 1 + 2\widetilde{N}^*) - \tilde{\theta}(\widetilde{N}^* - 1)(n_0 + \widetilde{N}^*)]\mathrm{e}^{-\tilde{\rho}}, \\ \widetilde{Z} = 1/\widetilde{N}^* - \widetilde{Y}/\widetilde{X}, \quad \widetilde{Z}' = \widetilde{Y}'/\widetilde{X}' - \widetilde{Y}/\widetilde{X}, \\ A = \mathrm{Re}\widetilde{Z}, \quad B = \mathrm{Im}\widetilde{Z}, \quad C = \mathrm{Re}\widetilde{Z}', \quad D = \mathrm{Im}\widetilde{Z}'.\end{cases} \tag{6-33}$$

取 $\lambda=820\,\text{nm}$，$\widetilde{N}^*=n-\mathrm{i}k=0.04-\mathrm{i}5.7$，$n_0=2$，$d=100\,\text{nm}$，根据式(6-33)可计算出 $A=-0.086$，$B=-0.92$，$C=-0.11$，$D=0.0011$. 再根据式(6-32)，通过 Ag-BaO 复合薄膜的瞬态透射谱和反射谱得到薄膜有效介电常数的实部和虚部在非平衡电子弛豫过程中的变化谱线，如图 6-11 所示.

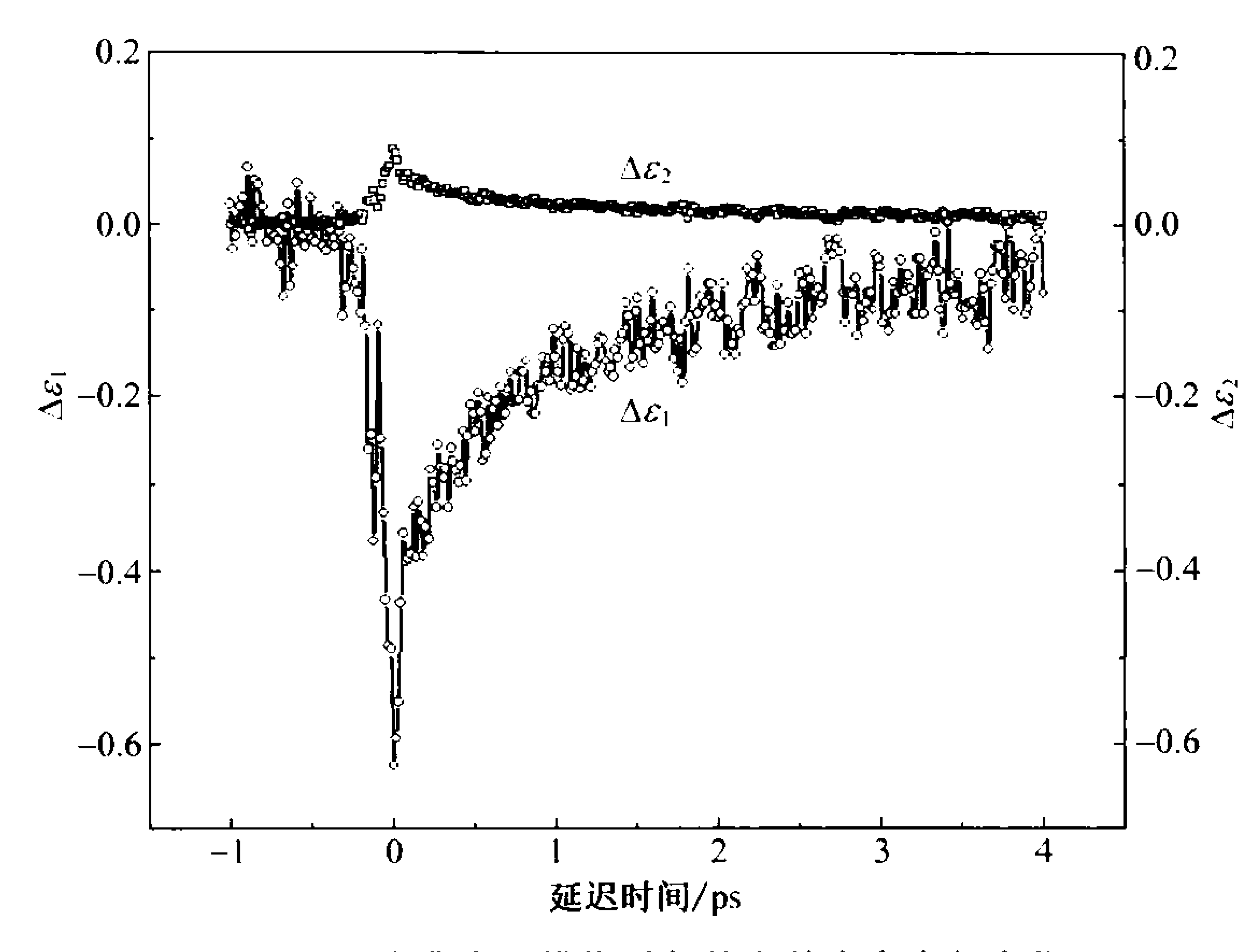


图 6-11 由费米面模糊引起的有效介电常数变化

由图 6-11，我们可以得到两个方面的信息：

(1) 在 820 nm 波长的激光作用下，Ag-BaO 薄膜体内因费米面模糊导致了有效介电常数的变化；具体地说，介电常数的实部减小而虚部增大，即 $\Delta\varepsilon_1<0$，$\Delta\varepsilon_2>0$.

(2) 在延迟时间零点附近，$|\Delta\varepsilon_1|\gg|\Delta\varepsilon_2|$，因此费米面模糊在 Ag-BaO 复合薄膜中引起的非线性效应主要贡献于三阶非线性极化率的实部，对虚部的贡献要小一些. 这一实验结果与文献[27]理论上给出的关于费米面模糊主要贡献于三阶非线性极化率虚部的设想有所不同. 产生这种不同的原因是：实验结果是在激发波长远离金属纳米粒子表面等离子激元共振吸收峰位的情况下获得的，而文献[27]所讨论的激发波长则集中在表面等离子激元共振吸收峰位附近. 薄膜对入射激光吸收状况的不同，导致了费米面模糊对三阶非线性极化率实部和虚部贡献大小有所差异.

上述分析表明，Ag-BaO 薄膜在波长为 820 nm 的超短激光脉冲作用下的非线性效应来源于限域在金属纳米粒子中的导带电子的带内跃迁和非平衡热电子引起的费米面模糊. 其中，前者引起的非线性极化为金属纳米粒子体系所特有，与金属纳米粒子的尺寸之间存在依赖关系；而后者引起的非线性效应与薄膜体内电子激

发有关，为一般金属纳米粒子薄膜和金属薄膜所共有. 由于薄膜体内的电子激发与光吸收有关，而金属纳米粒子体系的光吸收一般与金属纳米粒子的尺寸大小（相应于薄膜中金属纳米粒子的体积分数）及分布有关，因此由费米面模糊引起的三阶非线性效应也会与金属纳米粒子尺寸之间存在一定的依赖关系. 不过，实验结果显示出光吸收较大的样品却呈现出较小的光克尔信号（参见图 6-7 和图 6-8），这就说明费米面模糊在复合薄膜样品中引起的三阶非线性效应很小. 因此，在金属纳米粒子复合薄膜体系受到近红外波长激光脉冲作用的情况下，导带电子带内跃迁引起的非线性效应占主导地位，同时也正是这种限域在金属纳米粒子中的电子跃迁赋予了金属纳米粒子较大的三阶非线性极化率. 在图 6-5 中，连续结构的 Ag 薄膜在相同实验条件下也表现出一定的光克尔效应，这是由薄膜体内非平衡热电子分布导致的费米面模糊引起的. 当然，考虑到 Ag 薄膜是通过真空蒸发沉积方法制备的，薄膜样品中必然存在有纳米数量级晶粒，即薄膜是非理想连续结构的，激光作用下纳米晶粒体内导带电子的带内跃迁也会对薄膜的三阶光学非线性响应产生较弱的贡献.

由此可见，金属纳米粒子复合薄膜中三阶非线性效应，尤其是光克尔信号的产生机理，是复杂多样的. 就实验结果而言，利用飞秒数量级的近红外波段激光脉冲在 Ag-BaO 复合薄膜中获得的有效三阶非线性极化率在 $10^{-11}\sim10^{-10}$ e. s. u. 数量级，非线性响应时间在 100～200 fs 数量级. 同时，考虑到所使用的激光波长远离金属纳米粒子的表面等离子激元共振吸收带（参见图 6-7），激光作用过程中产生的热效应很小，因此金属纳米粒子复合薄膜在超快非线性光电子器件领域有着良好的应用前景.

§6.3　金属纳米粒子薄膜的超外差光克尔效应

6.3.1　Au 纳米粒子薄膜的超外差光克尔信号

金属纳米粒子薄膜的飞秒时间分辨超外差光克尔效应实验系统构成如图 6-12 所示. 连续锁模 Nd: YAG 激光器同步泵浦飞秒染料激光器（femtosecond dye laser，简称 FDL）产生飞秒光脉冲，波长为 647 nm，脉宽为 150 fs，重复频率为 76 MHz. 该超短光脉冲被分光镜 M2 分为泵浦光和探测光两束，强度比约为 7∶1.

实验系统中光学元件的偏振设置如图 6-2 所示，$\lambda/4$ 偏振透镜片的主轴方向与泵浦光偏振方向成 45°角，位于探测光路上起偏器 P1 与样品前的聚焦透镜之间的位置. P1 的初始偏振方向与 $\lambda/4$ 透镜片的主轴方向一致，实验过程中通过微调 θ

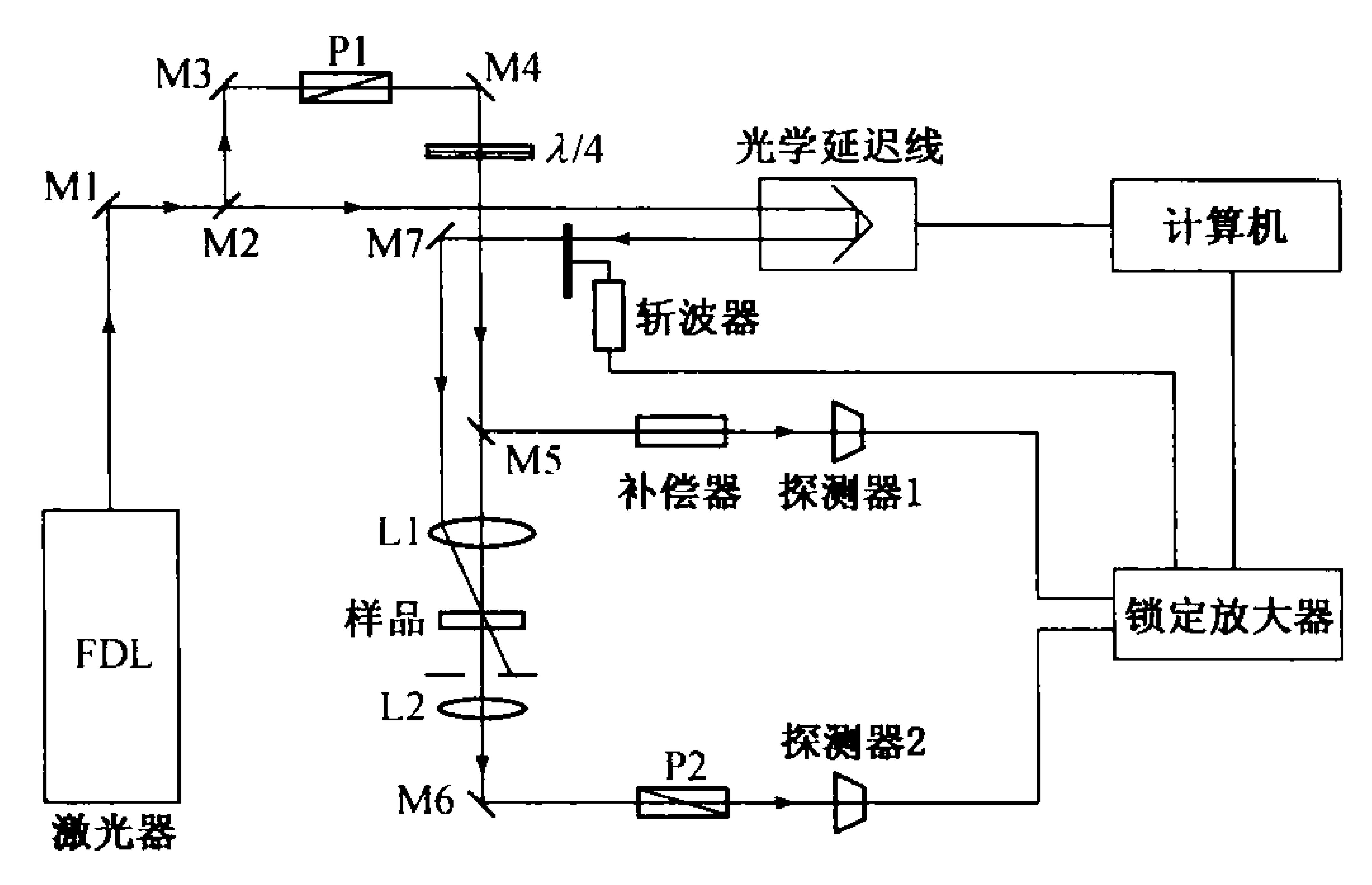


图 6-12 飞秒时间分辨超外差光克尔效应实验系统示意图

(P1 的偏振方向与 λ/4 透镜片主轴方向之间的夹角)的方法产生局域振子电场.泵浦光经由光学延迟线并被斩波调制后聚焦在样品表面,光斑直径约为 20 μm.探测光经由 P1 和 λ/4 透镜片后被聚焦在样品表面(与泵浦光同一点处).经过样品后,探测光束通过检偏器 P2,P2 的偏振方向与 λ/4 透镜片的主轴方向垂直.这样进入探测器的信号除了常规光克尔信号外,还有与非线性极化率实部相对应的超外差项.若去除 λ/4 透镜片,则被探测到的信号中包含的超外差项与非线性极化率的虚部相对应.

为消除激光脉冲能量涨落对测量结果的影响,该实验系统从进入样品之前的探测束中引出一路弱参考光信号,通过补偿器调节该束强度,从探测器 1 的信号中扣除探测器 2 的信号以得到一个信噪比较好的信号送入数据采集与处理单元.测试过程中,利用计算机调节光学延迟线以改变泵浦光脉冲与探测光脉冲到达样品表面的延迟时间,记录探测光强度,即可得到时间分辨的超外差光克尔信号.

对一组纳米粒子体积分数不同、薄膜厚度依次为 30 nm,50 nm,100 nm 和 150 nm 的 Au 纳米粒子薄膜进行超外差光克尔效应测试,图 6-13 所示为该组 Au 纳米粒子薄膜样品的吸收光谱,与图中 1～4 号样品相应的 Au 纳米粒子体积分数逐渐增加.图中箭头所示为入射激光的波长位置(647 nm).

对该组样品进行扫描电子显微镜(SEM)分析获得样品结构信息,如图 6-14 所示.图 6-14(a)～(d)分别对应于 1～4 号样品的形貌像,可见金属纳米粒子的平均尺寸随纳米粒子体积分数的增加呈逐渐增大趋势.

在对 Au 纳米粒子薄膜样品进行光学三阶非线性效应测试之前,作为比较,需首先测试 CS_2 的超外差光克尔效应.CS_2 的超外差光克尔信号一方面可以用于参

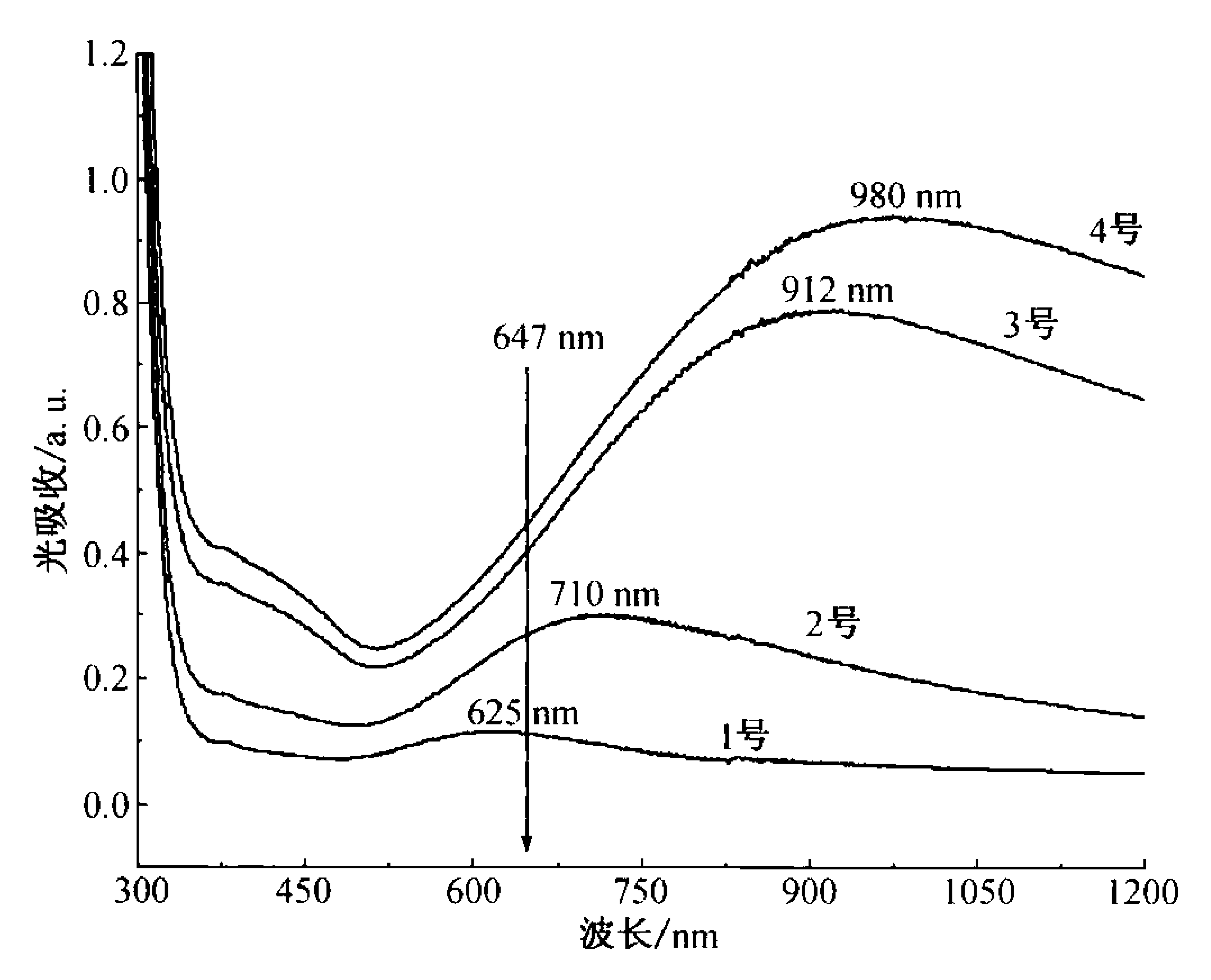


图 6-13　Au 纳米粒子薄膜 1～4 号样品的光吸收谱

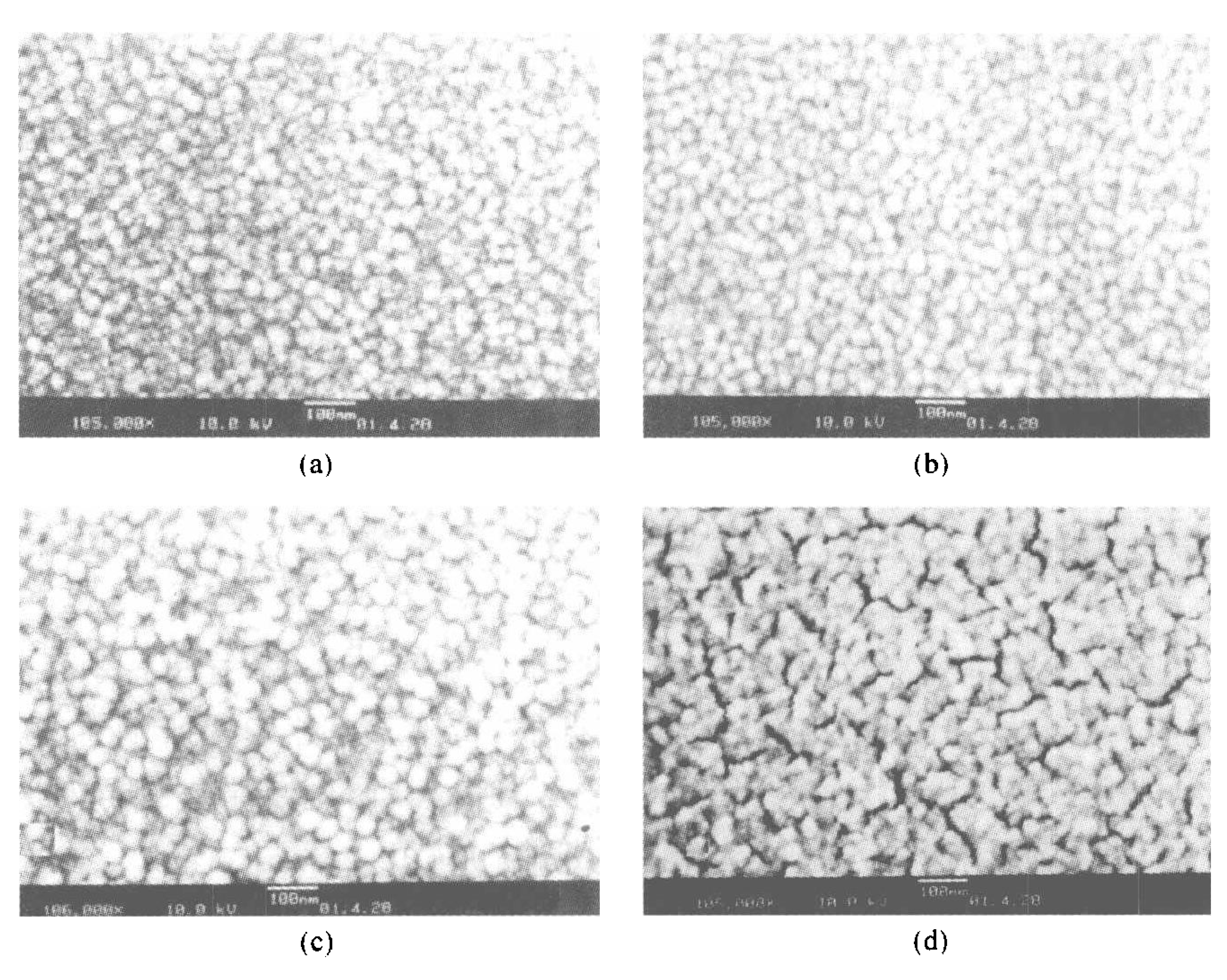


图 6-14　Au 纳米粒子薄膜 1～4 号样品的 SEM 形貌像

(a) 1 号样品，薄膜厚度为 30 nm；(b) 2 号样品，薄膜厚度为 50 nm；(c) 3 号样品，薄膜厚度为 100 nm；(d) 4 号样品，薄膜厚度为 150 nm

比计算待测样品的三阶非线性极化率，另一方面也可用于检测实验系统的可靠性. 图 6-15 显示了 CS_2 分别在 1°,0°和 −1°三个外差角度下与三阶非线性极化率实部相对应的飞秒时间分辨超外差光克尔效应，括号中的数值为 CS_2 在零延迟时间附近的信号强度峰值.

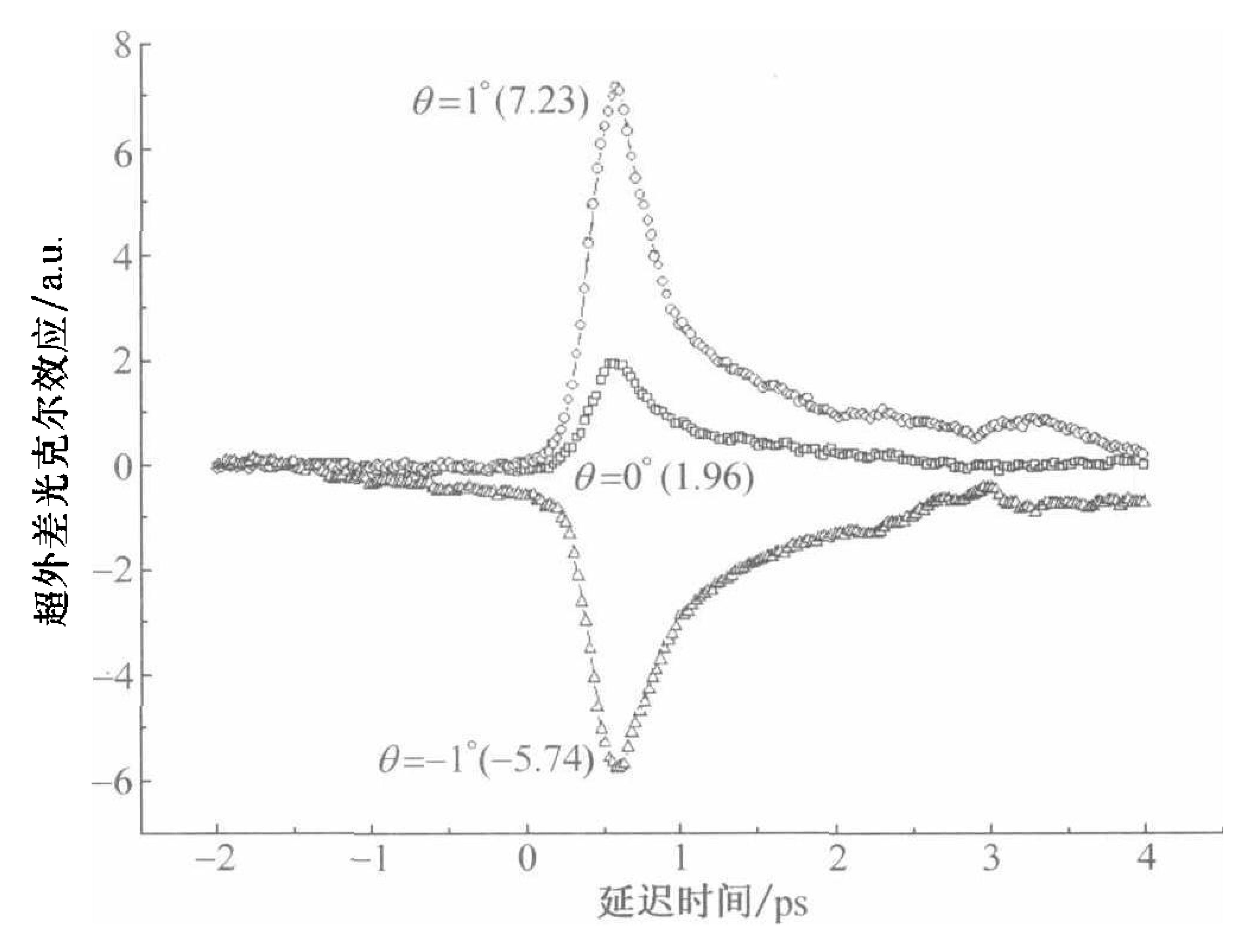


图 6-15 CS_2 标准样品的时间分辨超外差光克尔效应

图 6-16(a)～(d)和(e)～(h)分别给出了外差角为 1°时，Au 纳米粒子薄膜 1～4 号样品的三阶非线性极化率实部和虚部对应的超外差光克尔效应谱. 可以看到，与 Ag-BaO 复合薄膜在 820 nm 波长激光作用下的常规光克尔信号不同，Au 纳米粒子薄膜在 647 nm 波长作用下的超外差光克尔信号除了包含一个关于零延迟时间近乎对称的瞬态过程(约 250 fs)外，还包含一个明显的慢弛豫过程. 光克尔信号中出现的皮秒数量级的慢弛豫过程意味着泵浦光作用结束后薄膜样品体内光致各向异性在一个相对长的时间内的保持. 这一现象常常出现在液体、液晶或某些高分子材料中，这是由于如果组成上述介质的分子是各向异性的，在光波场的作用下这些分子会沿光场的偏振方向重新取向或在空间上重新分布，该极化过程的恢复往往较慢，因此由其引起的光克尔信号弛豫时间一般在皮秒甚至更长的时域范围内. 但是，在各向同性的金属纳米粒子薄膜中出现这种慢速的弛豫现象是很难理解的，因为金属中对入射光场产生响应的主要是电子，而电子在泵浦光作用后的弛豫过程非常快，一般在几十飞秒的时间内完成，不会引起光克尔信号中的慢弛豫过程. 我们在不同次的实验中和不同组的 Au 纳米粒子薄膜中重复观测到这一实验现象，并经反复确证排除了因实验系统异常而引入偏差的可能性.

金属纳米粒子薄膜在超外差光克尔效应中表现出的慢弛豫现象反映了金属纳米粒子体系与激光光场相互作用机理的复杂性.对该问题的深入研究,一方面有助于加深对金属纳米粒子薄膜体系三阶非线性极化过程的了解,另一方面也可为在构造基于金属纳米粒子薄膜的光电子器件过程中如何避免出现慢速响应过程提供了思路.

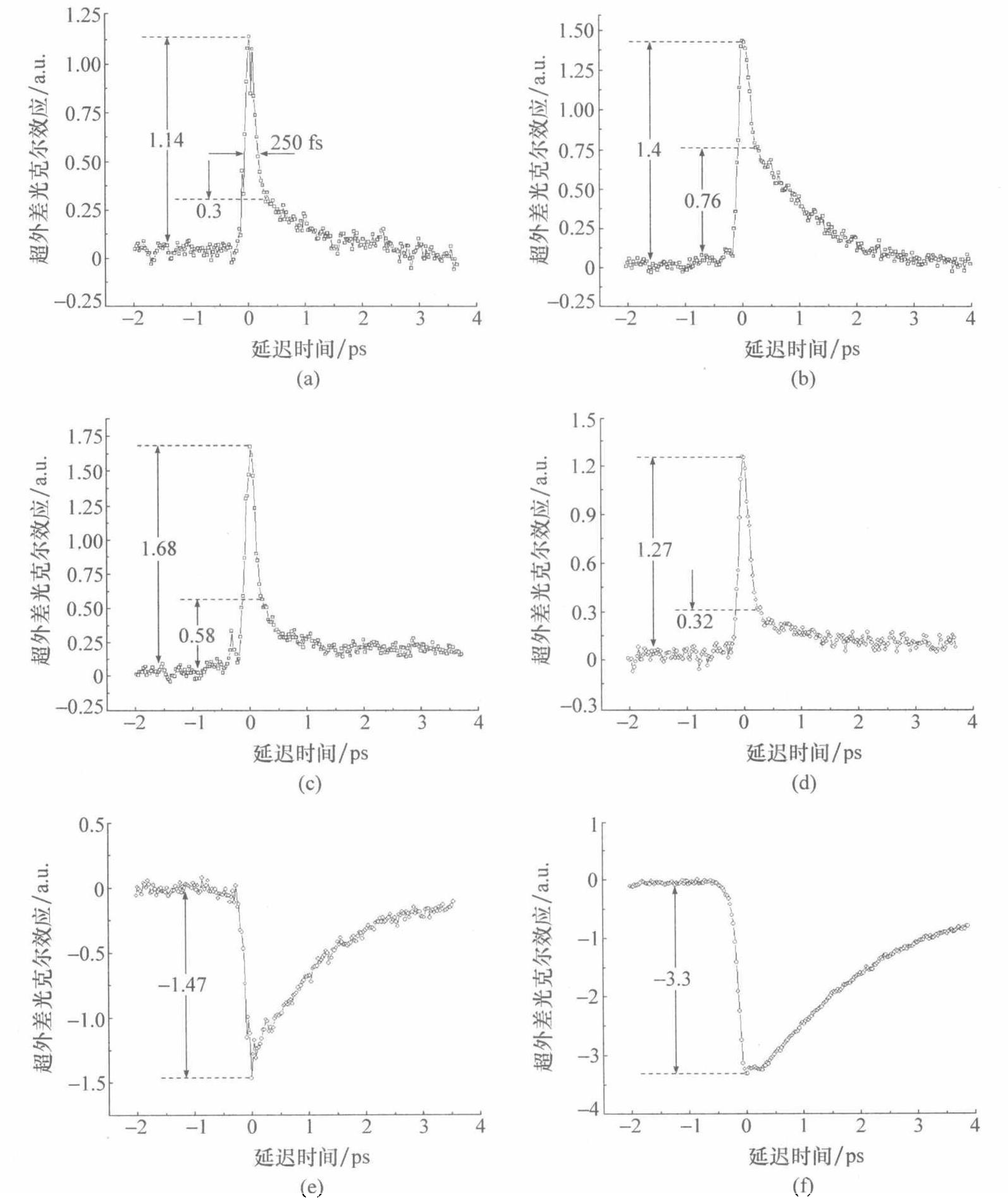


图 6-16　Au 纳米粒子薄膜 1～4 号样品的时间分辨超外差光克尔效应

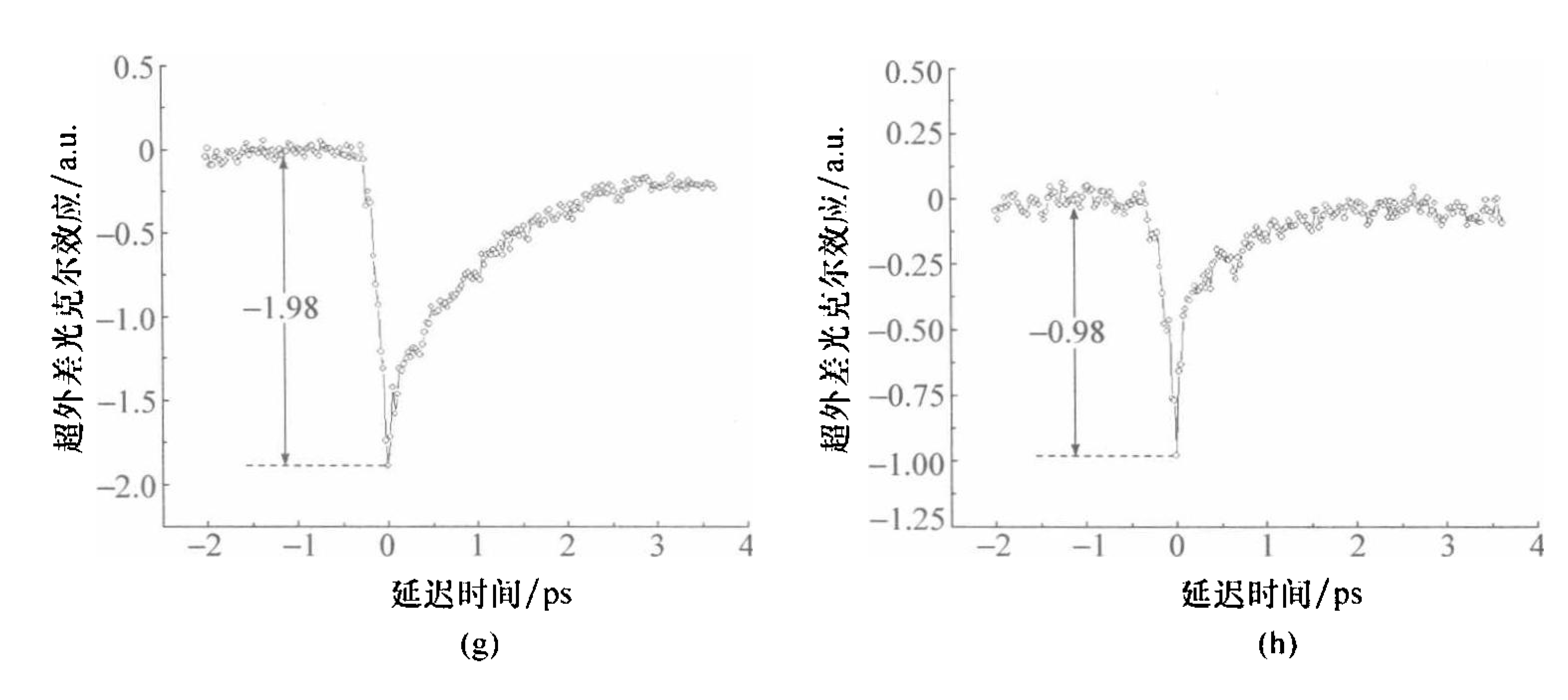


图 6-16 Au 纳米粒子薄膜 1～4 号样品的时间分辨超外差光克尔效应(续)

(a)～(d)分别对应 1～4 号样品三阶非线性极化率的实部；

(e)～(h)分别对应 1～4 号样品三阶非线性极化率的虚部

6.3.2 超外差光克尔信号与瞬态透射谱之间的对应关系

为了探讨金属纳米粒子薄膜超外差光克尔效应中慢弛豫过程的产生机理，利用超快泵浦-探测技术对 Au 纳米粒子薄膜 1 号样品的瞬态光学响应透射谱进行测量，结果如图 6-17 所示，其中以实心圆标示的谱线为泵浦-探测方法获得的瞬态光学响应信号，以空心圆标示的谱线为该样品的超外差光克尔信号. 可以看到，Au 纳米粒子薄膜超外差光克尔效应中慢过程的弛豫时间与瞬态光学响应中非平衡电子的弛豫时间完全一致(均为 $\tau=2.5$ ps). 假设光克尔信号中慢弛豫过程的产生(即

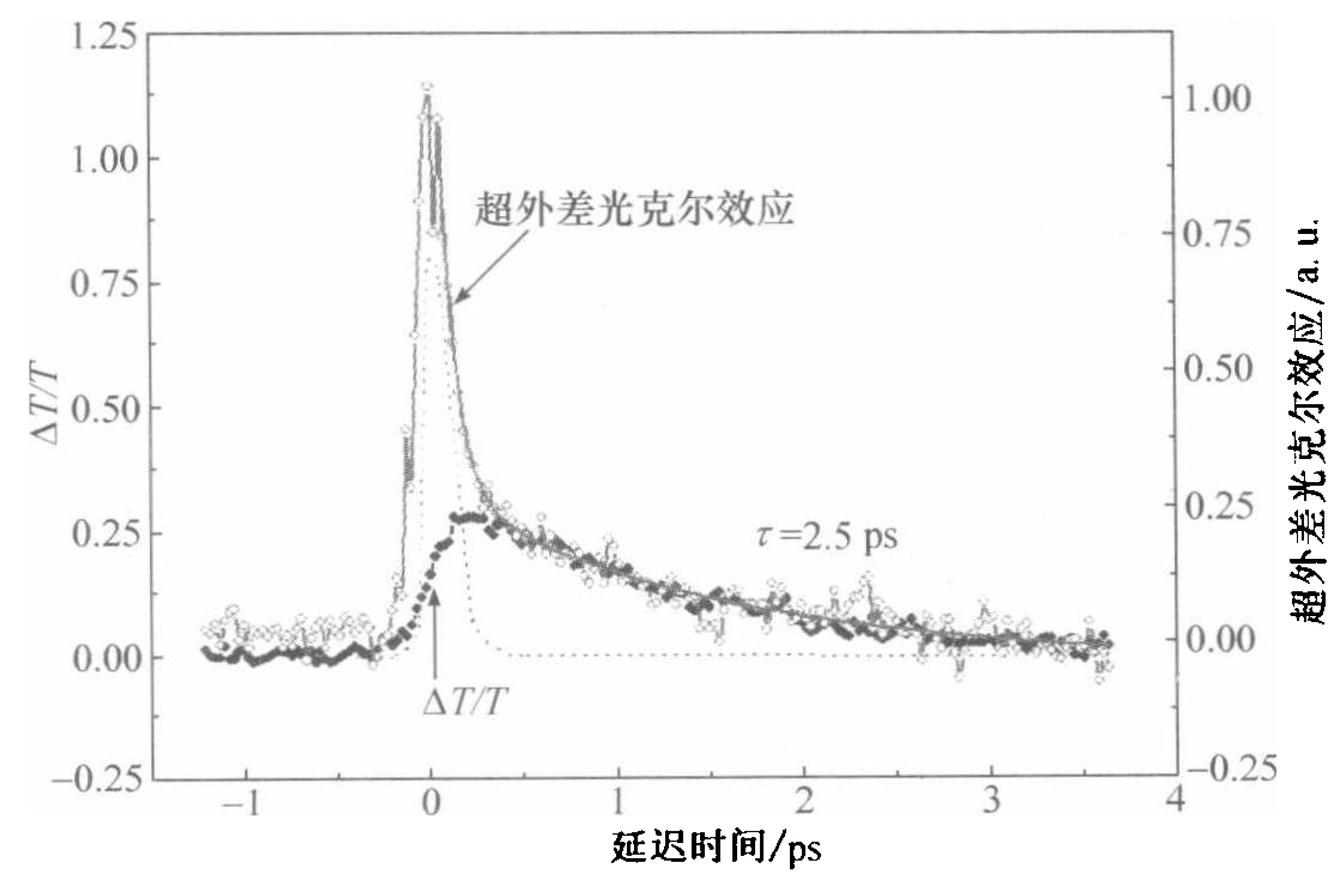


图 6-17 Au 纳米粒子薄膜超外差光克尔效应与瞬态光学响应透射谱之间的对应关系

谱线的上升沿部分)亦与非平衡电子的产生过程一致,在图 6-17 中以虚线示意了扣除慢过程后的瞬态光克尔效应谱,其线形可以近似地由一个 δ 函数表征.

利用式(6-23),通过和 CS_2 标准样品的超外差光克尔信号进行参比,可以计算出 Au 纳米粒子薄膜 1～4 号样品有效三阶非线性极化率的实部. 其中 CS_2 在 647 nm 波长激光作用下的三阶非线性极化率实部取为 6.7×10^{-14} e. s. u.[37],折射率为 1.69,其他各参量的取值及计算结果列于表 6-2.

表 6-2　Au 纳米粒子薄膜有效三阶非线性极化率实部计算结果

编号	$T/(\%)$	d_{sample}/nm	$d_{CS_2}/\mu m$	I_{sample}/a. u.	I_{CS_2}/a. u.	n_{sample}	$Re\chi^{(3)}_{eff,sample}$/e. s. u.
1	78	30	80	1.14	7.23	1.5	1.10×10^{-10}
2	54	50	80	1.44	7.23	1.5	1.52×10^{-10}
3	43	100	80	1.68	7.23	1.5	1.28×10^{-10}
4	35	150	80	1.27	7.23	1.5	1.10×10^{-10}

由表 6-2 数据可见,Au 纳米粒子薄膜的有效三阶非线性极化率实部 $Re\chi^{(3)}_{eff}$ 在 10^{-10} e. s. u. 数量级. 取 Au 纳米粒子在波长为 647 nm 处的光频复介电常数 $\varepsilon_m=\widetilde{N}^2=(0.14+i3.7)^2$,$\varepsilon_i=2.25$,与 1～4 号样品对应的 p 分别为 0.5,07,0.9 和 0.95,根据式(6-26)～(6-28)可以计算出与这四种薄膜样品相对应的 Au 纳米粒子的固有三阶非线性极化率实部 $Re\chi^{(3)}_m$ 分别为 1.58×10^{-11} e. s. u.,3.59×10^{-11} e. s. u.,1.56×10^{-10} e. s. u. 和 1.69×10^{-10} e. s. u.. 将这些极化率实部的数据与 Au 纳米粒子薄膜的有效三阶非线性极化率相比较,可以看到,1 号和 2 号样品的固有三阶非线性极化率被增强,而 3 号和 4 号样品的则被削弱. 考察该组样品的吸收光谱,我们就会发现,这正是由于激发波长位于 1 号和 2 号样品表面等离子激元共振吸收峰位附近从而使共振增强因子大于 1 的缘故.

6.3.3　金属纳米粒子薄膜超外差光克尔效应的分析

根据上文的讨论可知,关于延迟时间零点对称的瞬态信号,既有限域在金属纳米粒子中的导带电子带内跃迁的贡献,也有非平衡电子分布引起的费米面模糊的贡献,两者都可以在激光作用的瞬间产生光致折射率各向异性,而引起探测光偏振方向的改变,或在泵浦光与探测光的自相关时域内建立起瞬态光栅并使泵浦光发生自衍射,而引起与探测光偏振方向相垂直方向上的分量. Hache 等[31]的理论指出,导带电子带内跃迁对三阶非线性极化率的贡献主要集中在虚部,可以认为超外差光克尔效应中的瞬态响应信号主要来自于费米面模糊导致的瞬时光致各向异性.

分析 Au 纳米粒子薄膜的不同样品的相对信号强度,可以看出,1～3 号样品的

瞬态信号的峰值逐渐增大；而4号样品的又有所减小．考察不同样品的吸收情况，可以看到瞬态信号的大小与激发波长是否位于表面等离子激元共振吸收峰附近无关，如3号样品的信号强度最大但其吸收峰位与激发波长偏离很大．不过，就1～3号样品而言，瞬态信号的大小与薄膜光吸收的大小表现出一定的依赖关系，即吸收越大信号越强；对于4号样品出现的反常，可以认为是因薄膜变厚对光反射增强导致薄膜实际光吸收的减小而引起的．薄膜样品的光吸收大小决定着薄膜体内非平衡电子的激发效率，进而会影响到费米面的模糊程度．瞬态信号随吸收增强而增大的实验事实支持了关于费米面模糊主要贡献于超外差光克尔效应中瞬态过程的分析．

假设关于超外差光克尔效应中的瞬态过程起源于费米面模糊的推断成立，由于费米面的模糊与光吸收密切相关，应该能够在与三阶非线性极化率虚部相对应的超外差光克尔信号中观测到同样的瞬态过程．但是在实验结果中，这一点反映得不够明显．究其原因，发现与三阶非线性极化率虚部相应的超外差光克尔效应主要表现为一个慢过程，且该信号的强度很大，正是这一慢过程对三阶非线性极化率虚部的突出贡献掩盖了费米面模糊引起的瞬态响应信号．图6-16(g)和(h)显示，当与慢过程相关的信号强度减弱时，在与虚部对应的超外差光克尔信号中完全能够观测得到与费米面模糊相联系的瞬态响应信号．

至于Au纳米粒子薄膜超外差光克尔信号中存在的慢弛豫过程的产生机理尚不十分清楚，但瞬态光学响应透射谱反映出的慢过程弛豫时间与薄膜体内热电子弛豫时间上的一致性(参见图6-17)，至少说明该慢过程的产生与泵浦光在薄膜体内激发出的非平衡电子分布有关．通过对图6-16的分析还可以看到，无论对实部还是对虚部而言，该慢过程都在2号样品中产生了最大的超外差光克尔信号，而2号样品的光吸收谱线所具有的特征是既有一定的光吸收，其表面等离子激元共振吸收峰位又恰好非常接近入射激光的波长．也就是说，慢过程产生的三阶非线性效应与薄膜的绝对吸收大小无关，而和薄膜表面等离子激元共振吸收峰位与泵浦激光波长间的相对位置有关．这就意味着，在金属纳米粒子薄膜超外差光克尔效应中表现出的这一慢弛豫现象是金属纳米粒子对处于其中的电子的限域效应的结果，为金属纳米粒子薄膜所特有．在Ag-BaO复合薄膜的光克尔效应中未曾观察到慢弛豫现象，这是因为被测Ag-BaO复合薄膜样品的表面等离子激元共振吸收峰位与所使用的820 nm激光波长偏离很远的缘故．

对于金属纳米粒子薄膜超外差光克尔效应中出现慢弛豫过程的一种可能的解释是：薄膜中存在随机分布的非球形纳米粒子，不同取向的纳米粒子与一定偏振方向的光场耦合强度不同；为简化讨论，进一步假设非球形粒子为椭球形，且当其长轴方向与泵浦光偏振方向平行时耦合最强．考虑薄膜中仅存在取向相互垂直的

两种粒子的极限情况，在一定偏振的光场作用下，薄膜体内长轴方向的纳米粒子与方向平行的偏振光场之间强耦合而导致其体内电子被最大程度地激发，而长轴方向与光场偏振方向垂直的纳米粒子则因为与光场间的弱耦合而导致其体内电子被激发的程度要轻微许多. 在瞬态光克尔实验中，由于泵浦光选择性地激发了薄膜体内随机取向的纳米粒子中长轴方向与光场偏振方向平行的那部分粒子中的电子，而使得具有该取向的纳米粒子的折射率(或吸收率)变化最大；当探测光通过薄膜体内被激发区域时，因其在与泵浦光相平行和相垂直两个方向上感受到的折射率变化不同而导致双折射现象. 显然，由这一机制引起的折射率各向异性的弛豫过程与金属纳米粒子体内非平衡热电子的弛豫过程相一致. 对于实验中出现的光克尔信号强度与表面等离子激元共振吸收峰位之间的联系，可以认为，当泵浦光波长位于表面等离子激元共振吸收峰位附近时，泵浦光与长轴方向相互垂直的两种粒子间的耦合强度对比最大；相应地，在与泵浦光相平行和相垂直两个方向上造成的折射率变化的差异也最大.

参考文献

[1] 朱自强，王仕璠，苏显渝. 现代光学教程. 成都：四川大学出版社，1990 年

[2] Bloembergen N. Nonlinear Optics. New York：Benjamin，1982

[3] Shen Y R. The Principles of Nonlinear Optics. New York：John Wiley & Sons，1984

[4] 叶佩弦. 非线性光学. 北京：中国科学技术出版社，1999

[5] 刘颂豪，赫光生. 强光光学及其应用. 广州：广东科技出版社，1995

[6] Butcher P N. Nonlinear Optical Phenomenon. Columbus：Ohio State University Press，1965

[7] Duguay M A，Hansen J W. Appl. Phys. Lett.，1996，15(6)：192

[8] Sala K，Richardson M C. Phys. Rev. A，1975，12(3)：1036

[9] 过巳吉. 非线性光学. 西安：西北电讯工程学院出版社，1986

[10] Qian W，Zou Y H，Wu J L，et al. Appl. Phys. Lett.，1999，74(13)：1806

[11] 费浩生. 非线性光学. 北京：高等教育出版社，1990

[12] Puech K，Blau W，Grund A，et al. Opt. Lett.，1995，20：1613

[13] Eesley G L，Levenson M D，Tolles W M. IEEE J. Quan. Electr.，1978，QE-14：45

[14] Levenson M D，Eesley G L. Appl. Phys.，1979，19：1

[15] Vöhringer P，Scherer N F. J. Phys. Chem.，1995，99：2684

[16] Kinoshita S，Kai Y，Ariyosh T，et al. Iner. J. Modern Phys. B，1996，10：1229

[17] Mcmorrow D，Lotshaw W T，Kenney-Wallace G A. IEEE J. Quan. Electr.，1988，QE-24：443

[18] Orczyk M E，Swiatkiewicz J，Huang G，et al. J. Phys. Chem.，1994，98：7307

[19] Orczyk M E，Samoc M，Swiatkiewicz J，et al. J. Chem. Phys.，1993，98(4)：2524

[20] Qian W, Lin L, Xia Z J, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 319(1-2): 89
[21] Wu S J, Qian W, Xia Z J, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 330(5-6): 535
[22] Zhang Q F, Liu W M, Wu J L, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(6): 958
[23] Kalpouzos C, Lotshaw W T, McMorrow D, et al. J. Phys. Chem., 1987, 91: 2028
[24] Ho P P, Alfano R R. Phys. Rev. A, 1979, 29(5): 2170
[25] Minoshima K, Taija M, Kobayashi T. Opt. Lett., 1991, 16: 1683
[26] Wang S F, Huang W T, Yang H, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 320: 411
[27] Hache F, Ricard D, Flytzanis C, et al. Appl. Phys. A, 1988, 47: 347
[28] Ballesteros J M, Solis J, Serna R, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(19): 2791
[29] Wolf E. Progress in Optics. Vol. XXIX, New York: North-Holland, 1991
[30] Zhang Q F, Wu J L, Wang S F, et al. Chin. Phys., 2001, 10: S65
[31] Hache F, Ricard D, Flytzanis C. J. Opt. Soc. Am. B, 1986, 3: 1647
[32] Shalaev V M, Moskovits M. Nanostructured Materials: Clusters, Composites, and Thin Films. Washington DC: American Chemical Society, 1997
[33] Flytzanis C, Oudar J L. Nonlinear Optics: Materials and Devices. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1986
[34] Bigot J Y, Halte V, Merle J C, et al. Chem. Phys., 2000, 251(3-4): 181
[35] Halte V, Guille J, Merle J C, et al. Phys. Rev. B, 1999, 60(16): 11738
[36] Rosei R, Lynch D W. Phys. Rev. B, 1972, 5(10): 3883
[37] Hebard A F, Eom C B, Iwasa Y, et al. Phys. Rev. B, 1994, 50(23): 17740

第七章　纳米光电发射薄膜的光电特性

§7.1　光电发射特性

材料中的电子受到激发而离开材料表面的现象称为电子发射.电子发射从温度角度考虑分为热电子发射和冷电子发射.热电子发射主要是指电子管中的阴极受热后电子获得能量,逸出表面;而冷电子发射主要是指:电子受到光的激发后获得光子能量逸出表面,或电子在强外电场作用下产生场致电子发射,或在外电子或离子轰击下的次级电子发射.目前,虽然半导体三极管已经取代普通的真空电子管,但大功率和超大功率的电子管仍在应用,人们对热电子发射阴极的研究没有中断.

本章介绍材料中的电子受到光的激发而离开材料表面的光电发射.光电发射效应在几十年前就被应用于真空摄像管、真空夜视仪等器件中,随着半导体材料的发展,目前半导体光电发射材料得到广泛应用.

能带理论可以给出半导体材料光电子发射的定性解释;反过来,根据光电子发射的光谱特性曲线,可以得到与发射材料能带理论相关的等效势垒高度等参数.

半导体材料中表面势垒的作用可以从图 7-1 的能带模型得到理解,该图是理想化的情况,忽略了由态密度所决定的能带的形状、禁带中杂质能级的存在、表面附近的能带弯曲等因素.如果光子能量超过禁带宽度 E_g,光子的能量将会被材料中的电子吸收,该电子转化为自由电子从价带跃入导带.若要逸出表面进入真空,该电子必须具备足以克服电子亲和势 E_A 的能量,因此光产生光电发射所需要的最小能量为 E_g+E_A.

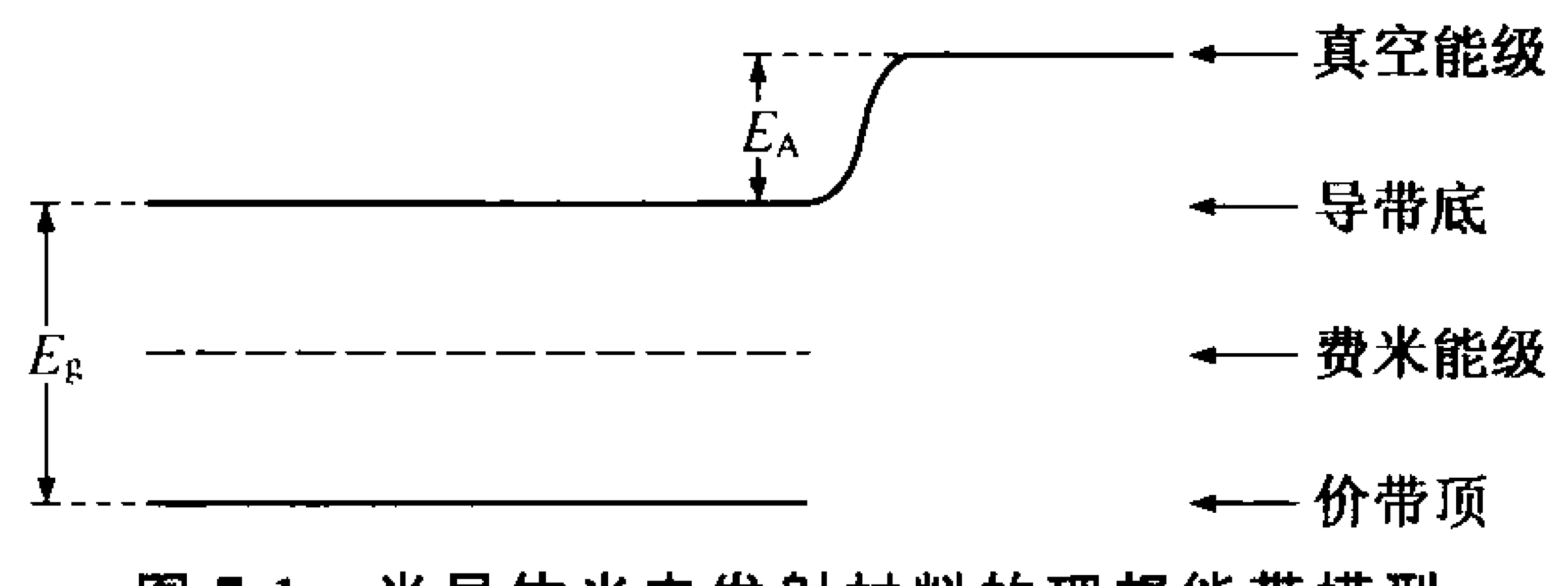


图 7-1　半导体光电发射材料的理想能带模型

杂质能级的存在会影响半导体材料的能带形状.一般情况下,我们希望材料的表面势垒降低,以提高光电发射阈值,所以通常是在 p 型半导体的表面构造 n 型表面材料,使表面处的能带向下弯曲,这种材料的能带图如图 7-2 所示.在图中距离表面 d 的位置上,从价带激发出的电子受到内场的影响,该电子只要克服有效电子

亲和势 E_A，就可以逸出表面，进入真空.

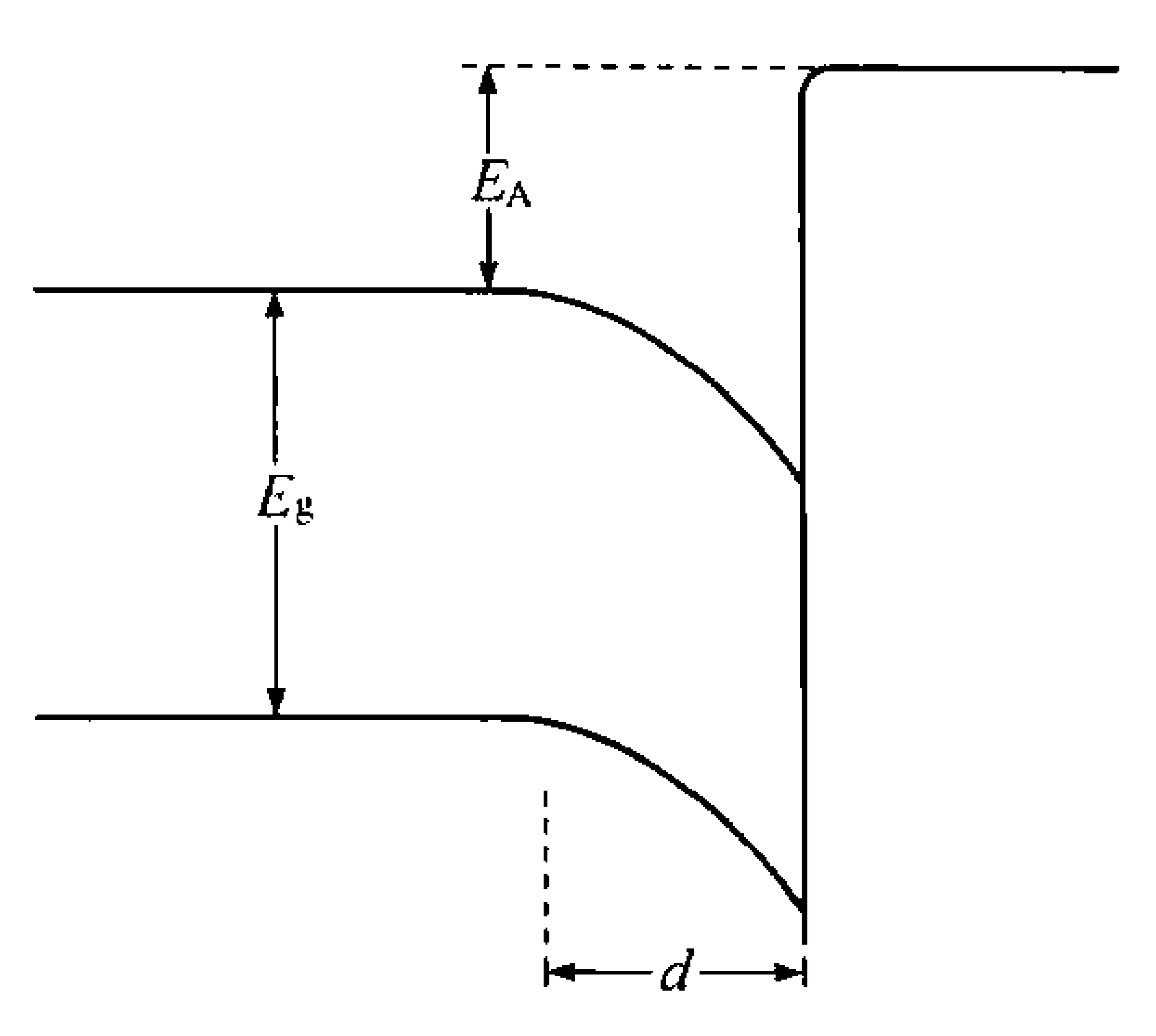


图 7-2 能带弯曲对光电发射的影响

一般情况下，产生光电发射的激发光源在可见光波段，光子能量不算高，即使能产生电子跃迁，该电子还存在与材料晶格的碰撞而损失能量的可能，因此电子能逸出材料表面的概率并不很高. 通常假设每一个入射光子都能释放一个光电子，就获得最大量子产额；并假定源自价带的光电发射所需的最小光子能量就是把一个电子从价带顶升到真空能级所需的能量. 但是，也存在一些特殊情况，这就是多电子效应和多光子效应(后者将在§7.3节中介绍).

如果光子能量大于 $2(E_g+E_A)$，就存在着所释放的光电子从价带产生一个或更多个电子的可能性. 这样，当光子能量足够高时，用电子与光子之比表示的量子产额就可以超过1，这就是多电子效应. 因为对于大多数材料，$E_g+E_A>2$ eV，所以只有光子能量在4 eV以上才能获得大于1的量子产额，而能量大于4 eV的光子属于紫外光波段区. 这种情况一般被应用于表面分析或次级电子发射.

在可见光波段，实用的光电发射材料有银氧铯光电阴极、锑铯光电阴极、多碱光电阴极、Ⅲ-Ⅴ族光电阴极等.

1929年，Koller[1]发明了银氧铯光电阴极. 这种光电发射材料在整个可见光波段和近红外波段都有很好的光电灵敏度，于是光电发射效应进入了实际应用阶段. 第一个重要应用是使有声电影取得进步，接着是光电倍增管和摄像管的出现. 第二次世界大战后，这种近红外波段灵敏的光电阴极被应用于军事上的夜视仪中. 由于这种光电材料具有超快光电时间响应特性，直到现在仍被应用于条纹相机装置中，是超快光脉冲现象探测设备的主要部件.

银氧铯光电阴极常常写为Ag-O-Cs. 后来，人们比较认同这种材料的结构主要是Ag纳米粒子埋藏于 Cs_2O 半导体介质中，于是写为 $Ag\text{-}Cs_2O$. 实际上，这种材料的组成和结构是很复杂的，在存在大量Ag纳米粒子的同时也有少量Ag颗粒，在 Cs_2O 介质中也含有Cs杂质.

锑铯(Cs_3Sb)光电阴极和多碱([Cs]Na_2KSb)光电阴极具有较高的光电灵敏度

和很小的暗电流.这两种光电阴极的结构都是由多晶组成的,晶粒的大小在数十纳米到一百多纳米的范围.

Ⅲ-Ⅴ族光电阴极是负电子亲和势光电阴极.$GaAs\text{-}Cs_2O$ 是典型的负电子亲和势光电材料,由 Scheer 等[2]于 1965 年发明.这种材料有很高的光电灵敏度,其中半透明型光电阴极的积分灵敏度可达到 1300 μA/lm,反射型光电阴极的积分灵敏度高达 3200 μA/lm.

随着半导体材料的发展,早期由以上实用光电发射材料承担的光电成像任务已逐步被取代,这一点已在第一章中作过介绍.但是,随着科学研究的深入,这些光电发射材料(特别是金属纳米粒子埋藏于半导体介质中的光电功能薄膜)的特性不断被发掘,它们正在发挥着新的作用.

§7.2　金属纳米粒子-半导体薄膜的光电灵敏度

7.2.1　光谱特性和积分灵敏度

光电效应的光谱特性曲线是指在光电子发射的光谱范围内光电发射强度分布曲线,它涉及光电发射灵敏度与光波波长的关系.发射光电子的电荷与光的能量之比称做光电灵敏度.电荷可以用库仑或安培度量,相应地能量可以用焦耳或瓦特度量,也就是说,光电灵敏度可以用 C/J 或 A/W 度量.

实际应用中最常用的光电灵敏度是积分灵敏度.对于一般应用,“白”光通常用温度为 2856 K 的钨丝所发出的光作为标准,即光谱成分一定的光在一定距离和一定立体角的情况下,所产生的整体效果的光电流,这时的光电灵敏度叫做积分灵敏度.积分灵敏度记做 γ,单位为照射光电材料的每流明的光通量所产生的光电流微安数(即 μA/lm):

$$\gamma = I_s \Big/ \left(\frac{J}{4\pi} \frac{S}{L^2} \right), \tag{7-1}$$

其中 I_s 是光电流(单位为 μA),J 是光源的总光通量(单位为 lm),$J/4\pi$ 是单位立体角的光通量,S 是光电发射材料的光照面积(单位为 m^2),L 是光源到光电材料之间的距离(单位为 m).当光波波长 $\lambda=550$ nm 时,单位间的转换关系为[3]

$$1600\ \mu A/lm = 1\ A/W.$$

不同光电发射材料的光谱特性曲线是不一样的.很多金属的光电发射电流一般随入射光子能量的上升而上升,这种情况称为正常光电效应.而对于碱金属和复杂光电发射材料,会在某一个或几个入射光子能量区段出现光电流峰值,这种情况称为选择光电效应.

测量光电发射的光谱特性,需要用不同光波波长的带通滤光片得到各个波长

对应的光电流数值，再用标准光源光谱曲线的数值分别进行归一化，最后连接数据点就可以得到一条光谱特性曲线. 图 7-3 是 Ag-Cs_2O 光电发射薄膜的光谱特性曲线[4]. 图中的两条曲线分别是用两种制备方法获得的薄膜的光谱特性，其中由常规蒸发制备工艺方法得到的 Ag-Cs_2O 光电发射薄膜的光谱特性曲线Ⅰ的谱峰半宽度较宽，而溅射制备工艺方法对应的曲线Ⅱ的谱峰半宽度较窄. 这两条光谱特性曲线对应的积分灵敏度分别为 38 μA/lm 和 27 μA/lm；两者光电流峰值都在红光波长 760 nm 处.

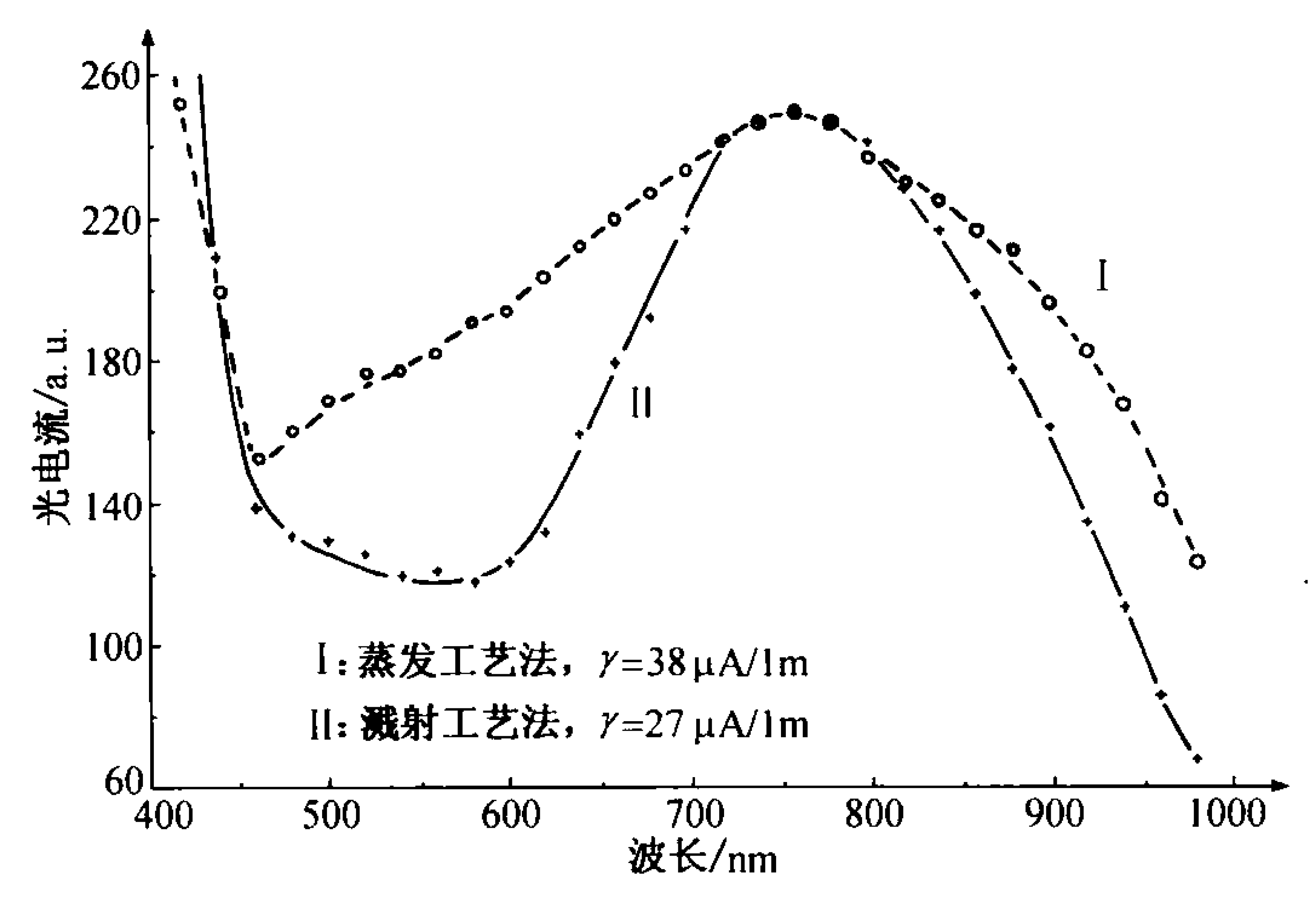


图 7-3 Ag-Cs_2O 光电发射薄膜的光谱特性曲线

光电发射薄膜的灵敏度与其表面处理有很大关系. 例如，在 Ag-BaO 薄膜制备工艺过程中，半导体 BaO 被 Ba 激活后，光谱曲线如图 7-4 中的曲线Ⅰ所示，阈

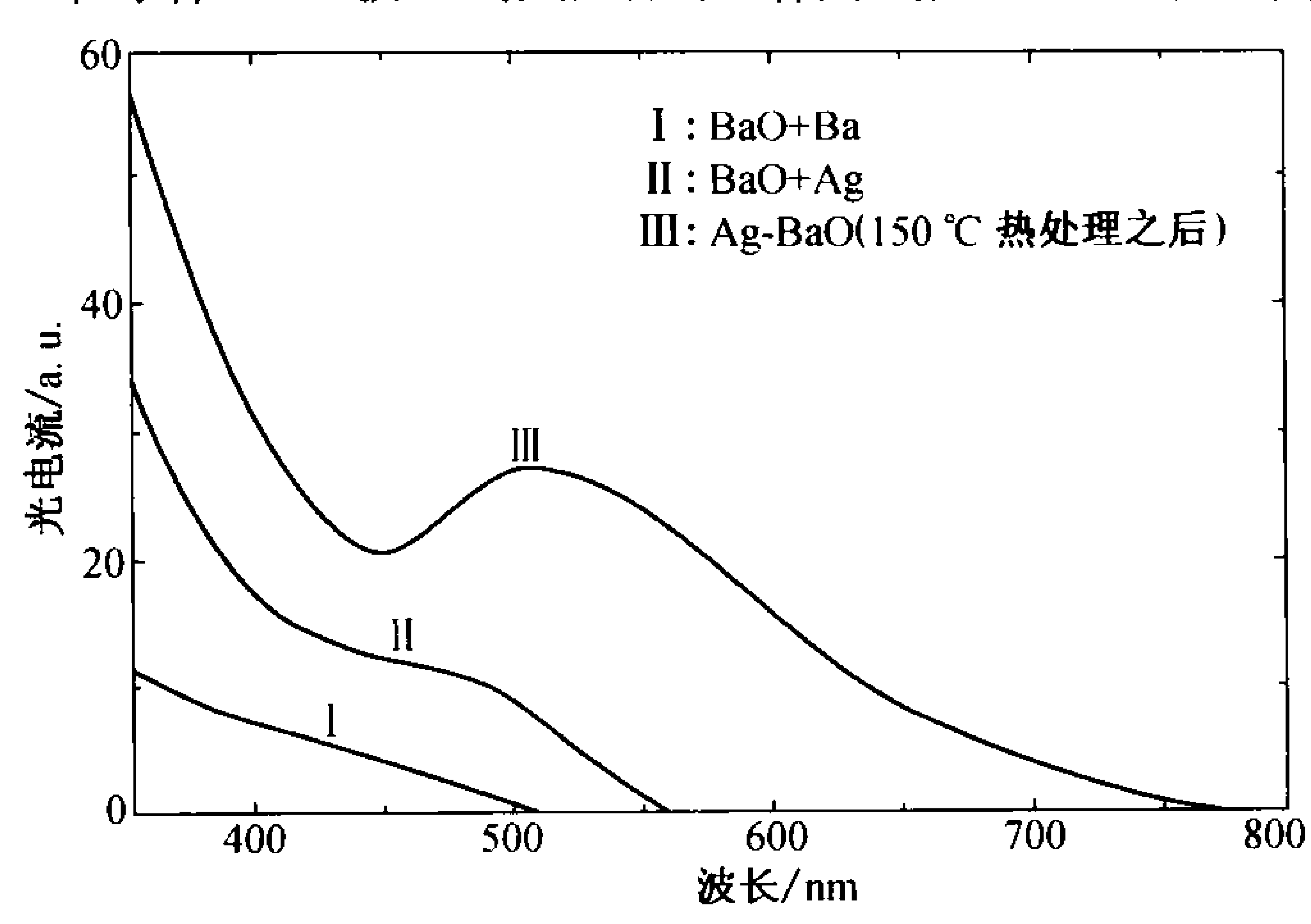


图 7-4 Ag-BaO 薄膜制备工艺过程中各阶段的光电发射光谱特性曲线

波长是 510 nm(对应于光子能量 2.43 eV)；当蒸发 Ag 纳米粒子在 BaO 层上沉积后，光谱曲线如曲线Ⅱ所示，阈波长是 560 nm(对应于光子能量 2.21 eV)；在 150 ℃ 热处理之后，Ag 纳米粒子扩散到 BaO 层中，形成金属纳米粒子在半导体层中的埋藏，这时的阈波长上升到 780 nm(对应于光子能量 1.58 eV)，积分灵敏度是 2.5 μA/lm，如图 7-4 中的曲线Ⅲ所示[5].

7.2.2　特殊光电灵敏度

复杂的光电发射薄膜材料都需要在高真空条件下制备和保存. 如果薄膜表面有吸附的气体，这些吸附气体会降低整个薄膜材料的光电灵敏度；如果薄膜材料中含有碱金属(如 Cs，Na，K 等)，则会与气体中的 O_2 发生化学反应，破坏光电发射薄膜最佳结构. 通常薄膜若暴露于大气中，则不能再恢复原有的光电灵敏度. 但是，Ag-BaO 薄膜不含碱金属，它的最大特点是经历暴露大气的过程后，仍可以在真空中恢复光电发射；它还可以工作在较高温度下，例如应用于激光的检测.

通常，光电发射薄膜的灵敏度在光的作用下会渐渐地衰减，在像激光这样的强光作用下会更加快速地衰减，甚至损坏. Ag-BaO 光电发射薄膜在较强激光功率密度(如功率密度大于 10^9 W/cm^2)的作用下，其光电灵敏度同样随着激光作用的时间(脉冲次数)而衰减，这与一般光电发射薄膜的性能相同，如图 7-5 所示. 但是，吴锦雷[6]用临界阈值功率密度测试方法观察到 Ag-BaO 光电发射薄膜在约 10^7 W/cm^2 的激光功率密度作用下灵敏度上升的特殊现象，如图 7-6 所示.

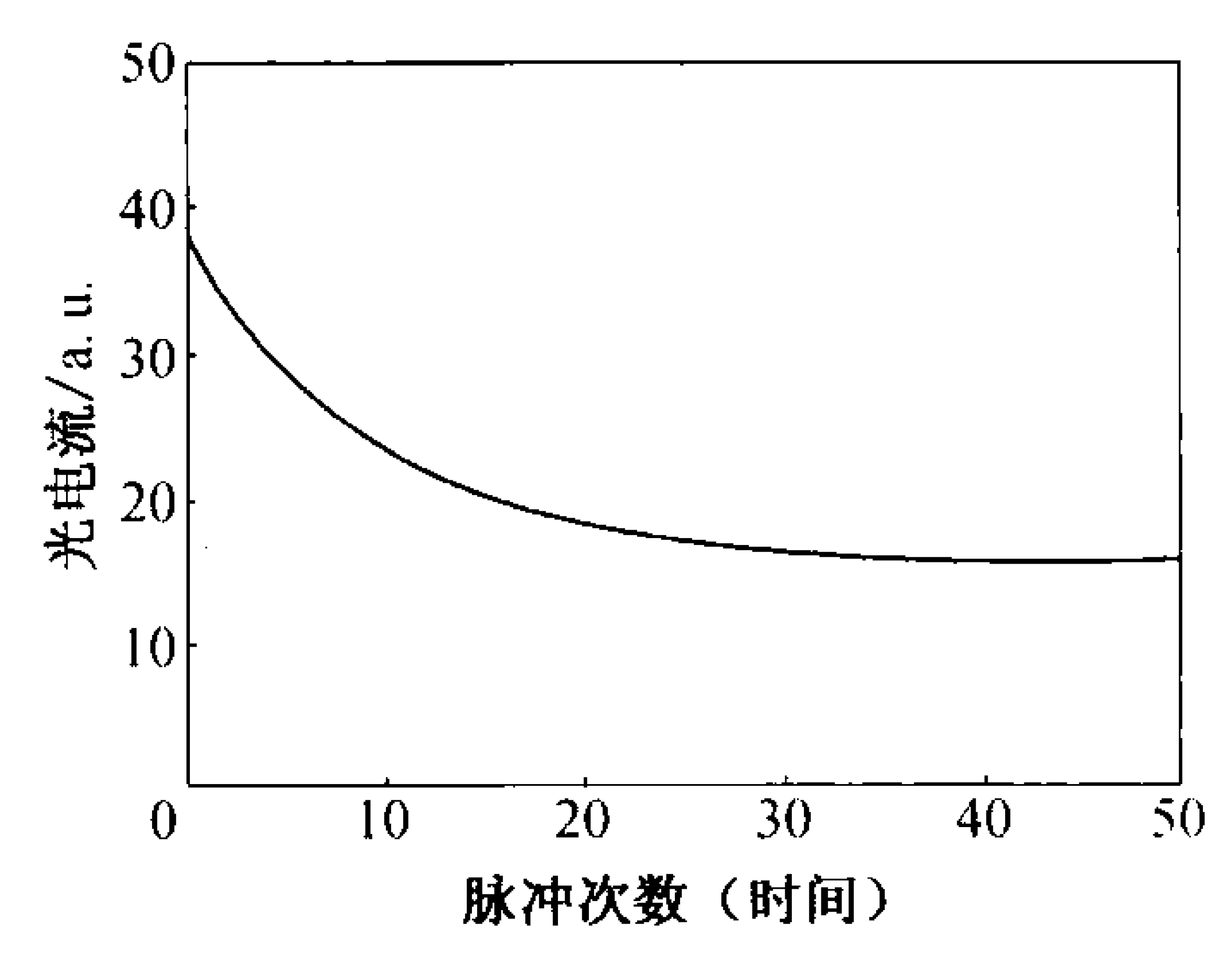


图 7-5　Ag-BaO 薄膜在较强激光功率密度(大于 10^9 W/cm^2)作用下的光电发射衰减现象

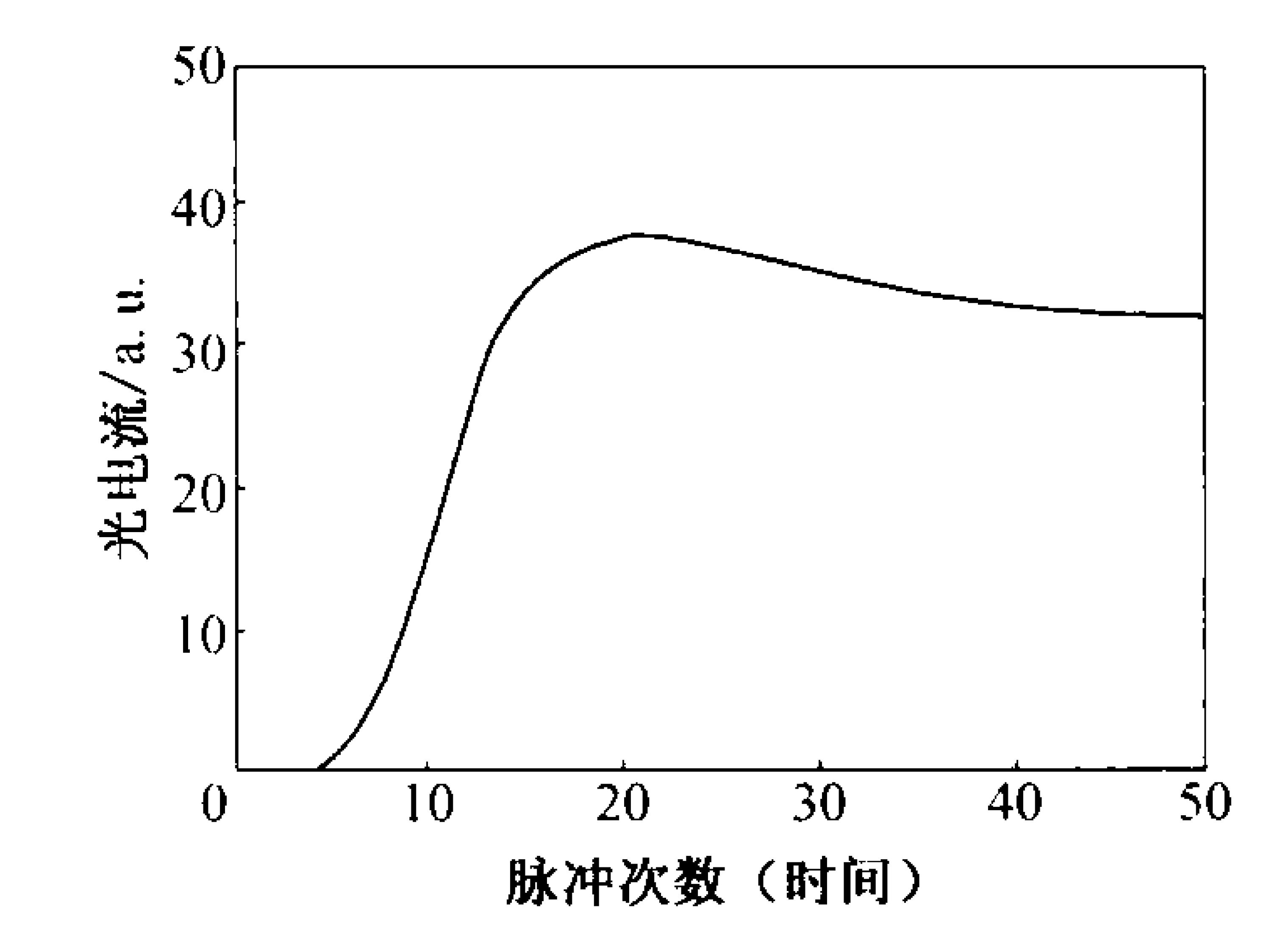


图 7-6　Ag-BaO 薄膜近临界激光功率密度(约 10^7 W/cm^2)作用下的光电发射上升现象

阈值功率密度是指在该功率密度以下，不能激发光电发射，而在该功率密度以上，可以激发光电发射. 普通光电阴极只存在阈值波长，不存在阈值功率密度；而 Ag-BaO 光电发射薄膜在激光作用下是多光子光电发射，存在一个阈值功率密度的问题. 通过实验我们发现了更多的现象，例如当使激光功率密度从强到弱变化，激

光功率密度降到某一数值以下后，薄膜不再有光电发射电流. 这个功率密度数值称为“后阈值”. 如果把一个经过暴露大气的 Ag-BaO 薄膜装入检测系统，用低于“后阈值”的激光功率密度作用于该薄膜，开始不会有光电发射，在若干次激光脉冲作用后，发现薄膜出现光电发射，并且光电流随光脉冲次数的增加而上升，随后达到一个最大值并逐渐趋于稳定. 能够使 Ag-BaO 薄膜在初次使用时产生光电发射的激光功率密度称为“初阈值”. 这种光电发射性能上升现象正是这种光电转换薄膜可以暴露大气而在真空中无需再激活就能产生足以检测皮秒数量级激光脉冲信号的优良性能之所在.

7.2.3 近红外光电量子产额

光电子数量与入射光量子(光子)数量之比，即用每个光量子产生的电子数表示的光电灵敏度，称做量子产额或量子灵敏度，它与光波长有关. 在可见光作用下，纯金属的量子产额不高，在 $10^{-6}\sim10^{-4}$ 数量级范围；实用光电阴极的量子产额在 $10^{-2}\sim10^{-1}$ 数量级范围. 近红外光(如 1.06 μm)作用下两者的量子产额都很低，在 $10^{-8}\sim10^{-5}$ 数量级范围.

1. 超短光脉冲光电量子产额的测量原理

我们知道，光具有波粒二象性. 当光与物质作用时，尤其是在光电作用中，光的粒子性是其主要表现形式. 光运动形式的最小能量载体是光量子. 光量子具有的能量 E_{ph} 仅与其频率 ν 有关：

$$E_{ph} = h\nu, \tag{7-2}$$

式中 h 为普朗克常量，ν 为频率(单位是 Hz).

光电效应表现为光量子与电子的能量转换作用，通常引入光电量子产额 $\eta(\lambda)$ 来表征这种作用的有效程度，它是光波长 λ 的函数，定义为单位时间产生的电子数 n_e/t 与单位时间入射的光量子数 n_{ph}/t 之比，即

$$\eta(\lambda) = n_e/n_{ph}. \tag{7-3}$$

其物理意义为入射光量子转换为光电子的效率，即光电量子产额.

生活中的可见光是连续光. 光电发射薄膜在连续光作用下的量子产额比较容易测量，不多赘述. 在这里，只介绍具有超快时间响应的光电发射薄膜在超短激光脉冲作用下光电量子产额的测量方法[7].

光子数的计算需要测得激光的能量，对于某一种波长(如 1.06 μm 或 0.53 μm)的激光，实验中通过改变衰减片的透过率来改变激光能量的大小，这样就可以得到波长为 λ 的入射光作用在薄膜上的光能量 $P_e(\lambda)$. 所以，入射的光子数为

$$n_{ph} = P_e(\lambda)/h\nu. \tag{7-4}$$

光电薄膜在超短光脉冲作用下的量子产额的测量与普通可见光作用下量子产

额的测量有很大不同.

首先,在激光能量的测量中会遇到两个问题：其一,普通激光器本身的能量输出是有波动的,被动锁模激光器的能量波动约为 20%. 如果激光器电源的稳定性不够理想时,输出激光的能量波动还要大些,这对于量子产额的测量是很不利的,因此每次测量时要求激光器处于较稳定的工作状态. 其二,普通能量计的时间响应往往不能适应超短光脉冲,因此在量子产额的测量中要求能量计的探头适应瞬态反应.

其次,电子数的计算需要测得光电流及其持续时间. 一个超短光脉冲激发的光电流也是超短电脉冲,而普通电流表的阻尼时间很长,完全不能反映超短电脉冲的正确数值. 目前能够测量超短电脉冲的仪器是超高频数字型存储示波器,但由于示波器本身输入阻抗及输入电容的存在,造成超短电脉冲的持续时间展宽,可能使皮秒数量级电脉冲展宽成纳秒数量级电脉冲,在显示总电量不变的情况下,电流的峰值相应降低.

光电信号脉冲的形状及方波近似图如图 7-7 所示.

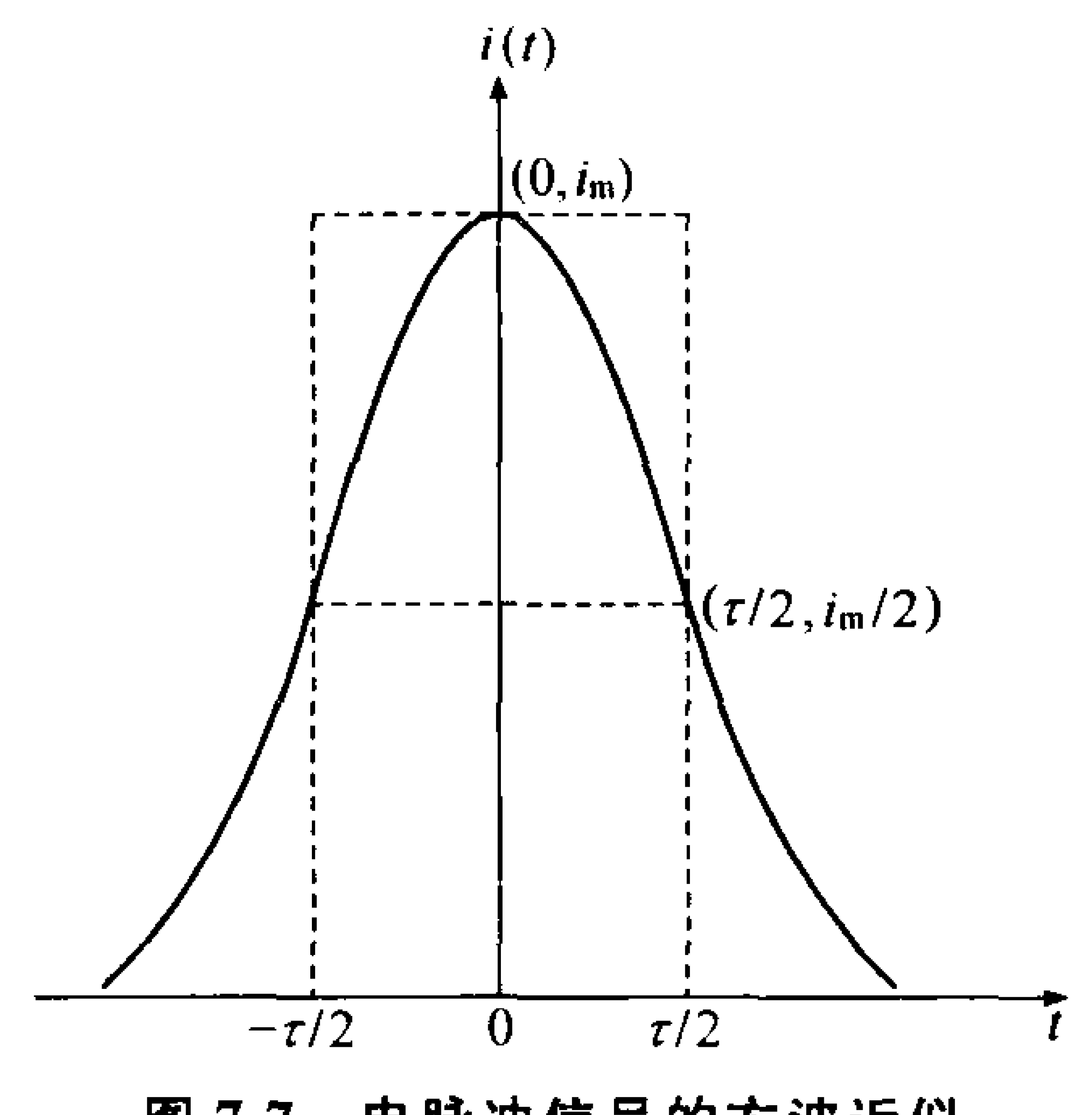


图 7-7　电脉冲信号的方波近似

假设 $q(t)$为原有光电脉冲电流随时间变化的分布函数,其波形符合高斯分布,$i(t)$为加上采样电阻后的光电脉冲随时间分布函数. 由于光电流总电荷量 Q 是守恒的,因此有

$$Q=\int_0^{+\infty} q(t)\mathrm{d}t=\int_0^{+\infty} i(t)\mathrm{d}t. \qquad (7\text{-}5)$$

在方波近似下的电荷量 Q'为

$$Q'=i_{\mathrm{m}}\tau, \qquad (7\text{-}6)$$

式中 i_{m} 为峰值电流强度,τ 为脉冲峰值半高宽度(即方波脉冲宽度). 把高斯分布下的电量 Q 与方波近似下的电量 Q'进行比较,若光电流 $i(t)$随时间的变化也为高斯

分布，则有

$$i(t)=\frac{k}{(\sqrt{2\pi}\sigma)\exp[-(t-\mu)^2/(2\sigma^2)]}, \tag{7-7}$$

式中 k 为系数，μ 和 σ 为高斯分布参数.

若 $i(t)$ 为对称分布，设脉冲中心处的时间为零(即 $\mu=0$)，则总电量 Q 为

$$Q=\int_{-\infty}^{\infty} i(t)\mathrm{d}t=\frac{k}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-t^2/(2\sigma^2)]\mathrm{d}t, \tag{7-8}$$

经过数学推导可以得到

$$Q=\sqrt{2\pi}\sigma i_{\mathrm{m}}. \tag{7-9}$$

于是，高斯分布下的电量 Q 与方波近似下的电量 Q' 的误差为

$$(Q-Q')/Q\approx 6.0\%. \tag{7-10}$$

既然高斯分布下的电量与方波近似下的电量的误差约为 6%，这说明在处理数据时用方波近似不会影响得到定性结论. 从图 7-7 可知，在方波近似下推导出的电子数为

$$n_{\mathrm{e}}=\frac{V_{\mathrm{m}}\tau}{eR}, \tag{7-11}$$

式中 V_{m} 为示波器显示的电脉冲的电压峰值，R 为采样电阻(实验中取 $R=50\ \Omega$)，e 为电子电量($e=1.6\times10^{-19}$ C). 由式(7-3)，(7-4)和(7-11)可知

$$\eta(\lambda)=\frac{V_{\mathrm{m}}\tau}{eR}\cdot\frac{h\nu}{P_{\mathrm{e}}(\lambda)}=1.24\times10^{-6}\times\frac{V_{\mathrm{m}}\tau}{R\lambda P_{\mathrm{e}}(\lambda)}. \tag{7-12}$$

$\eta(\lambda)$ 是一个没有量纲的数值；同时，它是波长的函数，与光谱灵敏度有对应关系，量子产额越高，其光谱灵敏度也越高.

2. 实验装置

对 Ag-BaO 薄膜进行量子产额的测量，需要把薄膜制备在样品管中. 实验设备的组成如图 7-8 所示，它由选单脉冲激光源、外光路、光电薄膜样品管、测试仪表等所组成. 激光波长为 1.06 μm，是近红外光，每一个短脉冲宽度为 40 ps，能量约为 5 mJ. 激光束可以经过衰减片或聚焦片入射到薄膜上，也可以直接入射到薄膜上. 如果在外光路中加入 KTP 倍频晶体，光波可以变为 0.53 μm 波长的绿光.

入射样品的激光强度测量方法是在激光主光路中加一个光学镜片获得分光，并用激光能量计进行监测，如图 7-9 所示. 在激光稳定工作的情况下，用能量计的两个探头同时分别测量 A，B 两光路的能量大小，先测 10 组以上的数据，然后求它们的算术统计平均值，得到 A，B 两光路的能量比. 当测量薄膜的量子产额时，撤去 A 光路中的探头，只保留 B 光路中的探头进行监测. 在进行数据处理时，把由 B 光路得到的数据换算成 A 光路中的激光能量大小. 另外，由于实验中用于分光的半

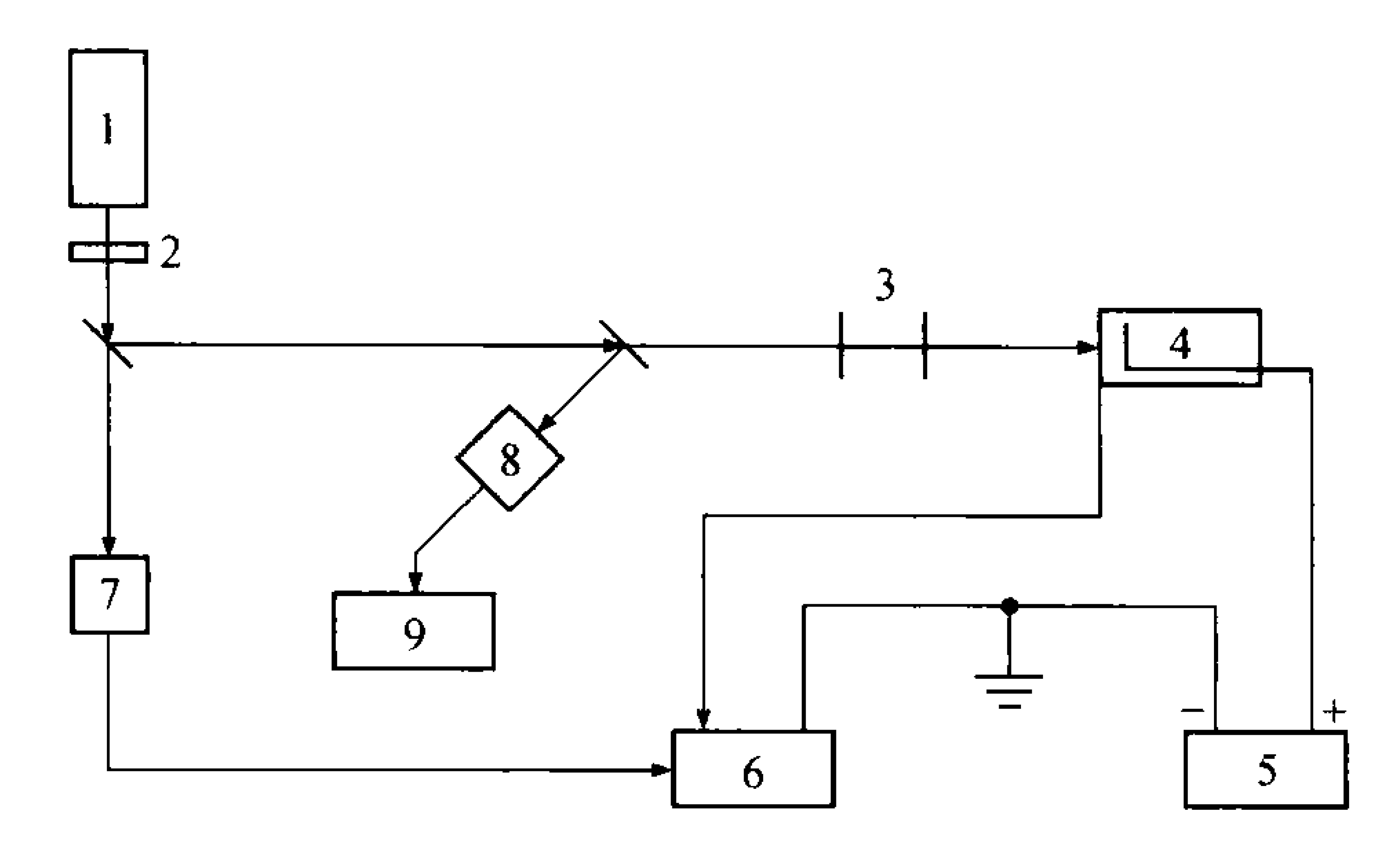


图 7-8　测量量子产额实验设备的组成

1. YAG(钇铝石榴石)激光器;2. 选单脉冲激光源;3. 外光路;4. 光电薄膜样品管;5. 高压电源;6. 存储示波器;7. 快速光电二极管;8. 能量计探头;9. 能量计

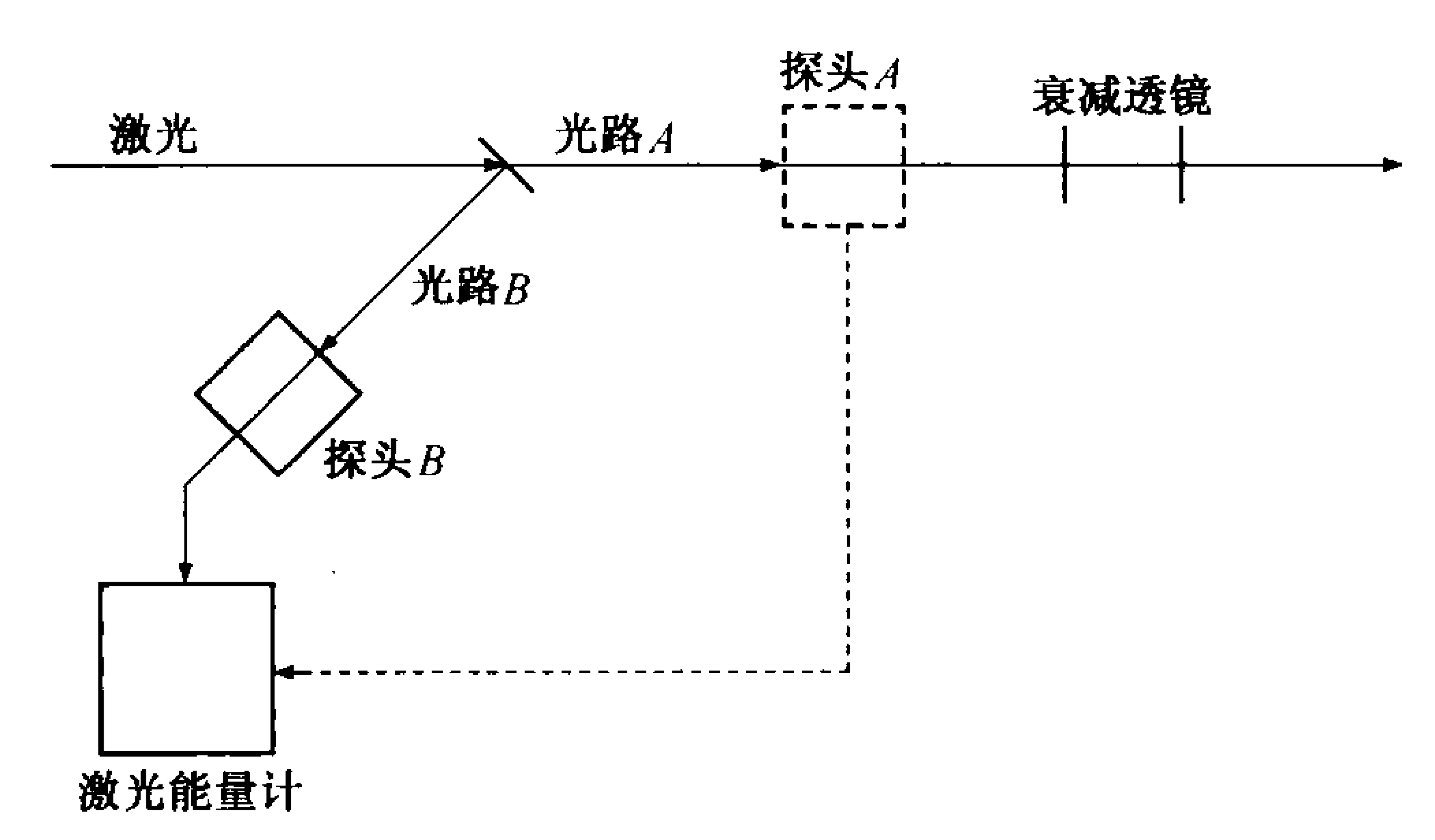


图 7-9　激光能量的测量

透半反镜对于不同波长的偏振光的反射率是不同的,所以对于波长为 1.06 μm 和 0.53 μm 的激光,要分别利用上述方法测量其 A,B 两光路的能量比.

实验中,对于每一种波长(如 1.06 μm 或 0.53 μm)的激光,通过改变衰减片的透过率来改变激光能量的大小,测量其对应电信号的电压峰值 V_m 和半高峰宽 τ. 对于每一透过率,都先测量 10 组以上的数据,然后分别取统计平均值,最后求出对应的量子产额.透过率的大小从 3%左右一直增加到 100%(即不加衰减片),这样入射薄膜表面的激光强度将变化 1～2 个数量级.

在超短光脉冲检测的实验中,要避免激光触发时的干扰信号对光电信号的影响.

3. 实验结果

当激光波长为近红外的 1.06 μm,激光功率密度 I 为 10^7～10^8 W/cm^2,单光脉

冲宽度为 40 ps 时,经历暴露大气的 Ag-BaO 薄膜光电量子产额 η 为 10^{-6} 数量级,如图 7-10(双对数坐标)所示[8]. 这个量子产额数值虽然比 $Ag\text{-}Cs_2O$ 等不能暴露于大气的含有碱金属光电阴极的量子产额低一个数量级(在同等条件下),但比纯金属 Cu,Y 等要高两个数量级,所以 Ag-BaO 是可用于超短光脉冲检测的新型光电薄膜.

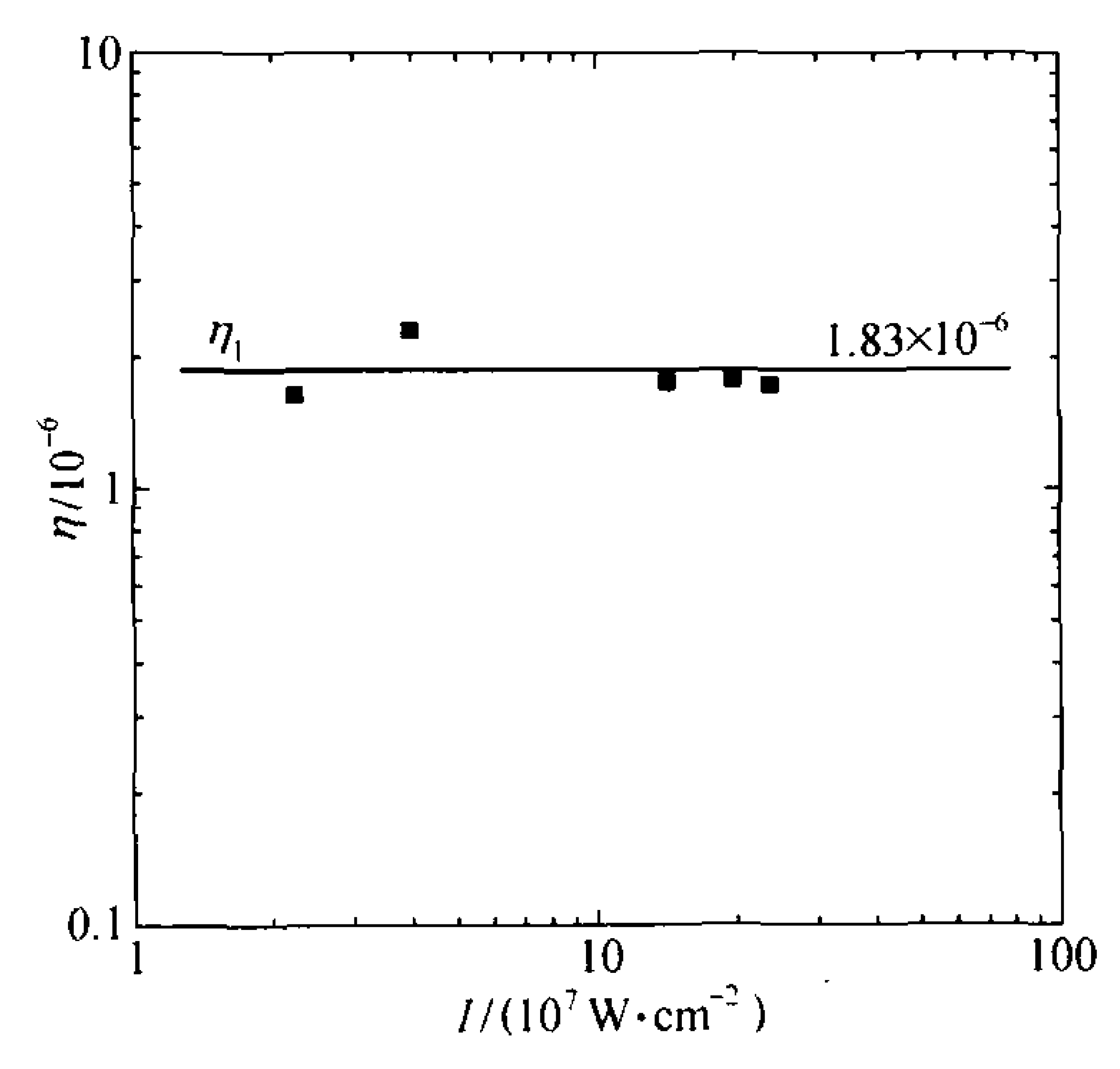


图 7-10　经历暴露大气过程的 Ag-BaO 薄膜的光电发射量子产额 η 与激光功率密度 I 的关系

Ag-BaO 薄膜经历暴露大气的过程后,可见光的积分灵敏度暂时损失,但在波长为 1.06 μm 的近红外激光作用下,光电灵敏度得以恢复,光电量子产额不比未暴露于大气的同种样品的产额低. 这为 Ag-BaO 薄膜应用于红外超短激光脉冲的检测奠定了基础.

§ 7.3　多光子光电发射

7.3.1　多光子光电发射基本特征

单光子光电发射服从爱因斯坦关系:

$$E_k = h\nu - h\nu_0, \tag{7-13}$$

式中 E_k 为逸出固体表面的光电子的最大动能,$h\nu$ 为入射光子的能量,$h\nu_0$ 为材料中光电子的功函数. 根据上式,当 $h\nu < h\nu_0$ 时,没有光电发射. 但当高功率密度激光脉冲照射到样品上,即使 $h\nu < h\nu_0$,也可能有光电发射产生,这就是多光子光电发射. 根据量子力学的高阶微扰理论,由跃迁概率的计算可得到 n 光子激发的光电流密度的表达式

$$J_n \propto E_\perp^{2n} \propto I^n, \quad n = 1,2,3,\cdots. \tag{7-14}$$

该式表明,光电流密度 J_n 正比于垂直于固体表面的激光电场分量 $E_\perp$ 的 $2n$ 次幂,或正比于激光强度 I 的 n 次幂,且有 $nh\nu > h\nu_0$. 式(7-14)可写为

$$J_n = B_n I^n, \tag{7-15}$$

式中 B_n 为比例系数,与激光照射样品的特性有关.

光电发射薄膜在激光作用下可表现为多光子光电发射效应. Schelev[9] 曾介绍用条纹像管检测光脉冲强度分布的例子,他利用 Yb-Er-Al 主动锁模产生波长为 2.94 μm 和光脉冲宽度为皮秒的激光,每个脉冲的平均能量约为 1 mJ,并用 Ag-Cs_2O 光电阴极 PV-001 管检测光脉冲,其阈值灵敏度为 10^8 W/cm^2,他认为可以用三光子、四光子甚至五光子效应来描述激光作用下的光电发射.

7.3.2 多光子光电发射

用 Ag-BaO 薄膜检测超短激光脉冲的检测设备如图 7-11 所示,它由激光源、外光路、光电转换薄膜、条纹相机、真空系统、测试仪表等组成[10]. 激光由被动锁模 Nd: YAG 产生,波长为 1.06 μm,每一个短脉冲宽度为 50 ps,由 9～11 个短脉冲组成一个单脉冲序列,序列间隔为 1 s 或 5 s,一个序列的能量为 3 mJ. 激光束可以经过衰减片和聚焦片入射到薄膜上,也可以直接作用于薄膜上. 如果在外光路中加入 KTP 倍频晶体,光波可以变为波长为 0.53 μm 的绿光. 条纹相机是瞬态光学检测设备,只有精确地做到光脉冲与电脉冲的同步,才能捕获皮秒数量级激光脉冲信号. 动态条纹相机主要由五个部分组成: 扫描变像系统、扫描控制系统、高压控制系统、可更换光电阴极的输入系统和电子倍增输出系统,其真空度为 10^{-6} Pa. 测试仪表由存储示波器和能量计等组成.

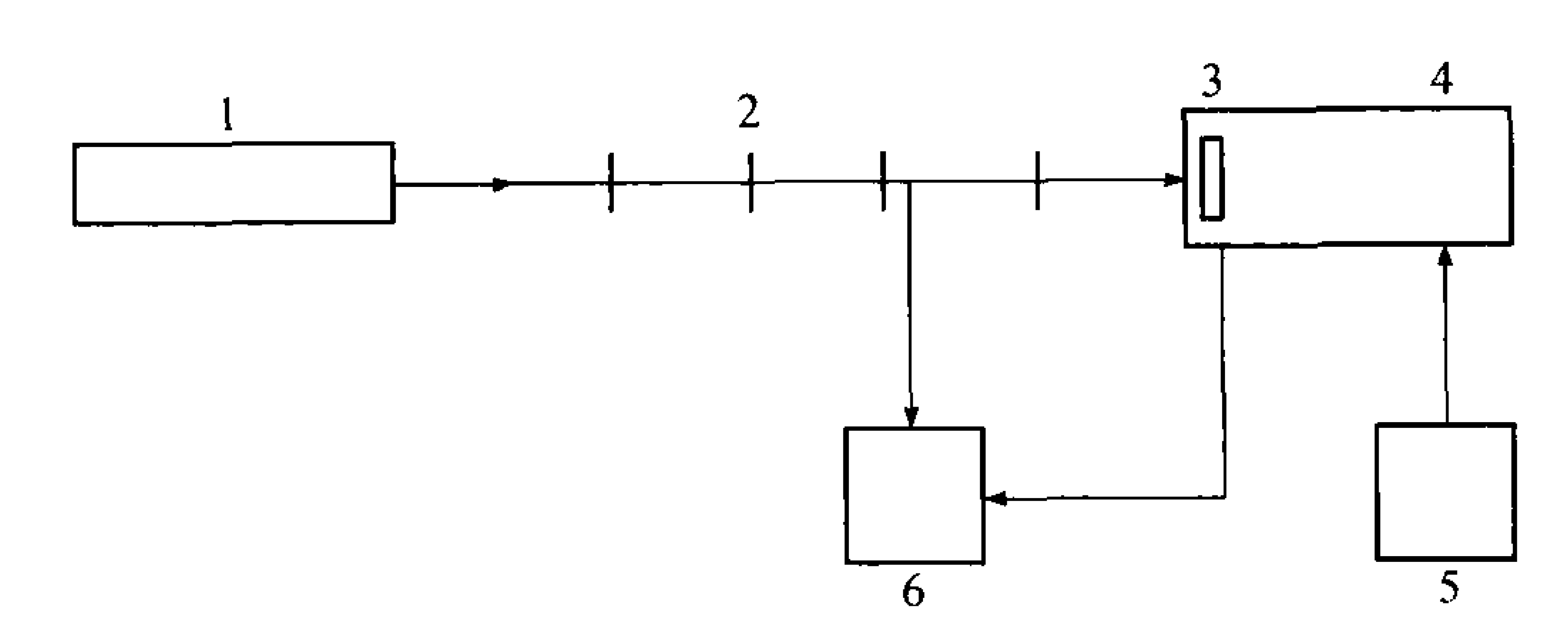


图 7-11 激光检测设备的组成

1. 激光源;2. 外光路;3. 光电转换薄膜;4. 条纹相机;5. 真空系统;6. 测试仪表

若使用中等灵敏度(如积分灵敏度为 0.2 μA/lm)的 Ag-BaO 薄膜,先将其经过暴露大气过程装入条纹相机,然后激光经过不同透过率的衰减片作用到光电薄膜上. 实验结果表明,Ag-BaO 薄膜在波长为 1.06 μm 的激光作用下表现出多光子光电发射效应,如图 7-12(双对数坐标)所示,其中 J 为光电发射电流密度,I 为入射

激光功率密度. 薄膜对波长为 1.06 μm 的光脉冲的阈值灵敏度为 6×10^7 W/cm^2，对波长为 0.53 μm 的光脉冲的阈值灵敏度为 1×10^8 W/cm^2，这样的阈值灵敏度可以与上述 Schelev 实验采用的 Ag-Cs_2O 薄膜的阈值灵敏度相比拟. 从实验结果定性考虑，如果材料的单光子发射灵敏度高，相应的多光子发射灵敏度也高. 由图 7-12 的双对数坐标系中的直线斜率可知，经历暴露大气的 Ag-BaO 薄膜在该激光作用下表现为四光子($n=4$)光电发射.

如果 Ag-BaO 薄膜不经历暴露大气过程，测试到它在波长为 1.06 μm 的激光作用下表现出两光子光电发射效应. 在功率密度为 10^7 W/cm^2、脉冲宽度为 40 ps 的单脉冲激光作用下表现为单光子发射量子产额(参见图 7-10 中直线 η_1)；而在相应的序列脉冲的激光作用下表现为两光子发射的量子产额，如图 7-13(双对数坐标)的直线 η_2 所示.

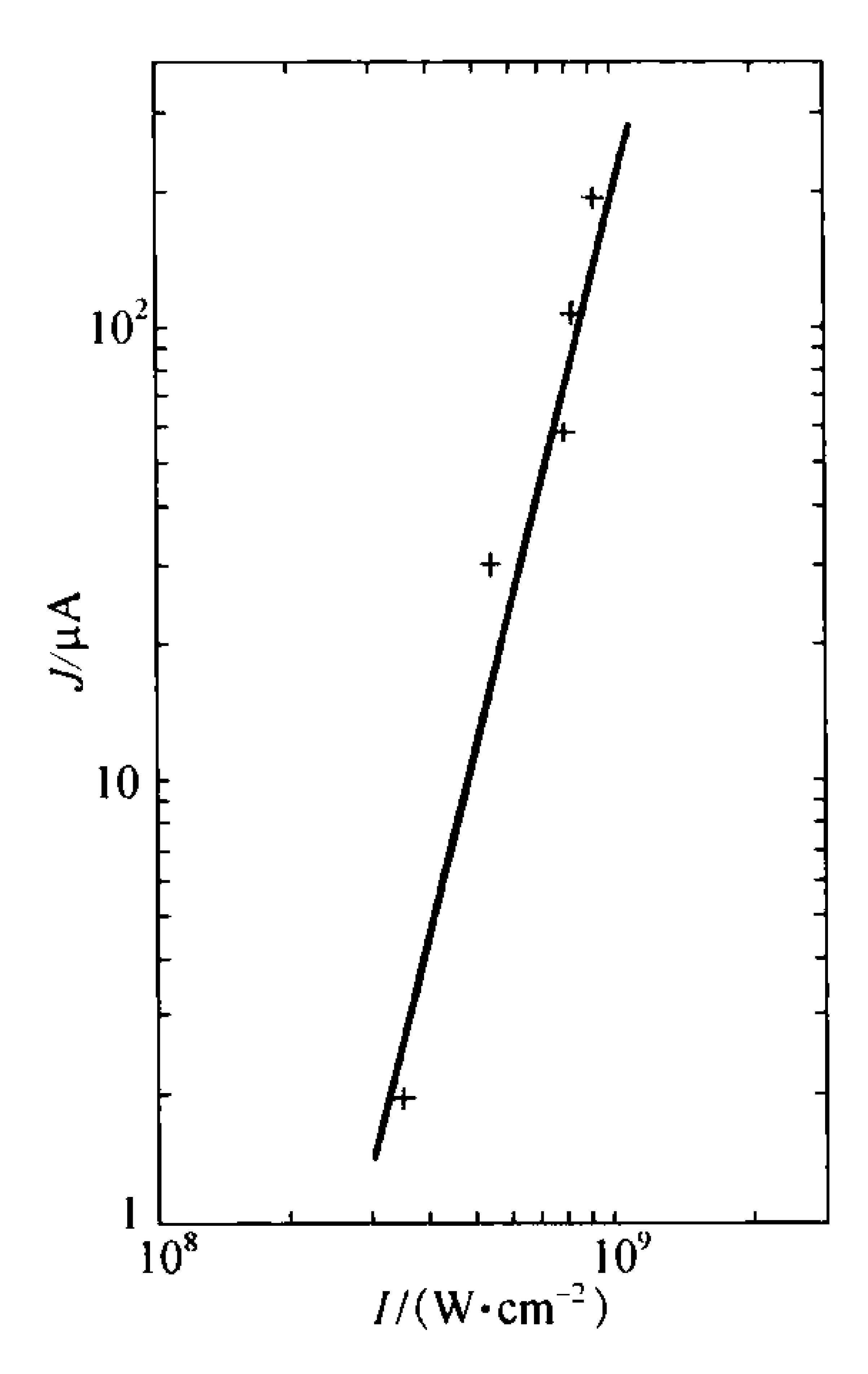


图 7-12 经历暴露大气的 Ag-BaO 薄膜四光子光电发射

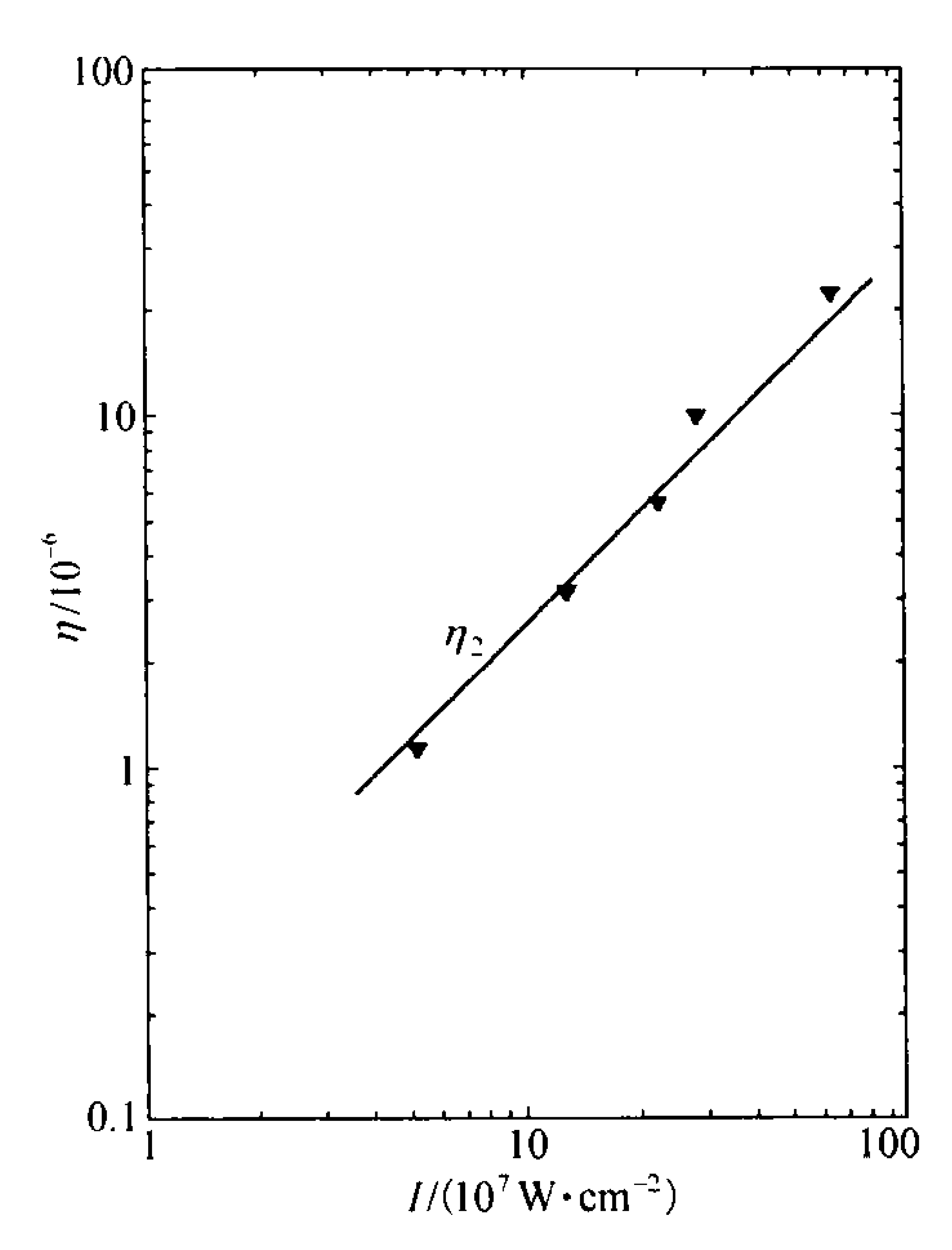


图 7-13 未经历暴露大气过程的 Ag-BaO 薄膜的两光子光电发射的量子产额 η 与激光功率密度 I 的关系

7.3.3 热助多光子光电发射

不同的激光源与材料之间的相互作用机理有所不同，其中由于激光的能量高度集中，它对物质作用的热效应较为明显[11]，是造成不同光电发射现象的原因之一. 例如，Miehe[12]将 Ag-BaO 薄膜应用于探测高重复频率(82 MHz)、低能量(单脉冲能量小于 10 nJ)的激光脉冲，激光源由主动锁模氩离子激光器产生，激光波长为

514.5 nm,脉冲宽度为 100 ps,平均功率为 1 W;用透镜聚焦后照射于光电阴极上,光斑直径为 50 μm,光脉冲的占空比为 1∶100. 该实验得出的光电发射强度与激光脉冲的功率密度的关系不是一条直线,如图 7-14(双对数坐标)所示,显示了多光子发射的非线性现象,它不能简单地由多光子发射解释,可以由热助多光子发射来解释[13]. 利用里查孙(Richardson)公式把电流密度 J 表示为[14,15]

$$J = \sum_{n=1}^{\infty} J_n, \tag{7-16}$$

其中

$$J_n = a_n I_0^n A(1-R)^n T_s^2 F(\delta), \tag{7-17}$$

式中 J_n 表示由单光子发射($n=1$)和 n 光子发射($n>1$)产生的电流密度;A 和 a_n 为两个里查孙常数,这些常数分别与 n 光子过程的量子矩阵元素有关;T_s 是光照表面的温度,$F(\delta)$是福勒(Fowler)函数,δ 是变量:

$$\delta = nh\nu - \Phi, \tag{7-18}$$

式中 $h\nu$ 和 Φ 分别是光子能量和薄膜材料的光电子逸出功.

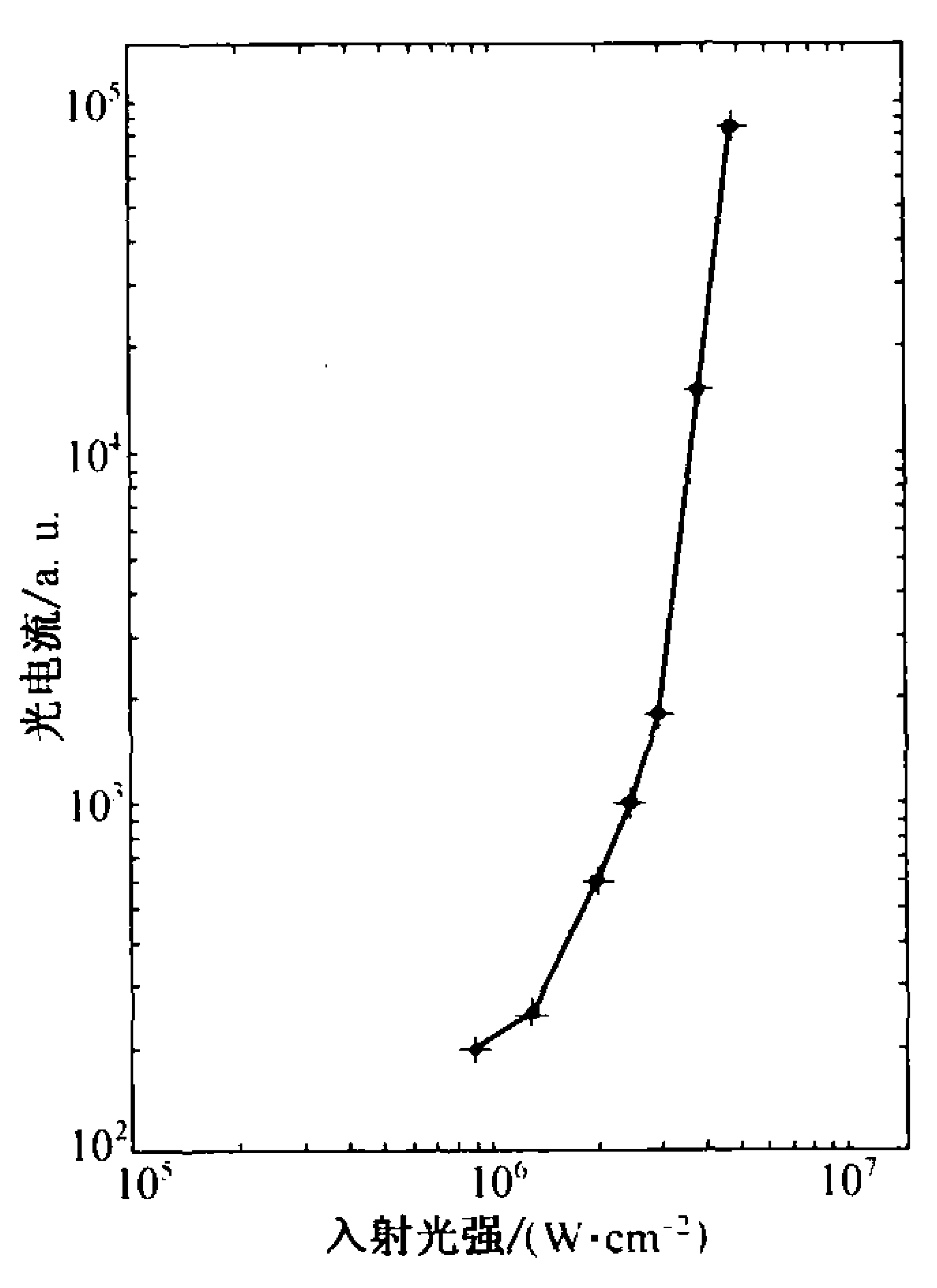


图 7-14 光电发射强度与入射激光脉冲功率密度的关系

依据光电流与入射激光强度关系式(7-14),那么在双对数坐标中曲线的斜率数值就代表了 n 光子光电发射. 由图 7-14 可知,当激光脉冲功率密度较小时,曲线的斜率为 1(即 $n=1$,单光子光电发射);当激光脉冲功率密度升高后,热助多光子光电发射效应增强,曲线的斜率变大,则进入多光子光电发射($n>1$).

§7.4 内场助光电发射

7.4.1 内场助光电发射原理

1. 内场助光电发射

为了提高光电发射材料的光电灵敏度和长波阈值，人们很早就对外加偏压的场助半导体光电阴极开展了研究工作[16~19]. 如果外加偏压施加在材料表面之外，则称为外场助光电发射，简称为场发射. 如果外加偏压直接施加于材料表面而在体内形成内部电场，习惯上称为内场助光电发射.

半导体光电材料在施加的垂直于表面的电场作用下，体内能带结构向下发生弯曲，有利于光电子从表面逸出. 若内电场足够强，可使表面真空能级相对体内费米(Fermi)能级下降，形成等效负电子亲和势状态，其结果是受激光电子在表面的逸出概率增加. 半导体导带中的光电子在向表面输运的过程中获得内电场的能量而加速运动，在强电场(大于 10^4 V/cm)情况下能够克服表面势垒发射到真空中去；相应地，材料的光电发射长波阈值得以拓展.

2. 内场助与外场助光电发射的差异

Burroughs[20]曾经研究了半透明 Ag-Cs_2O 光电薄膜在外场作用下的光电发射特性. 实验所用的场强为 10^4 V/cm 数量级，在距离薄膜表面几毫米处施加几千伏至几十千伏的电压. 实验结果表明，薄膜表面势垒在外场的作用下降低，光电量子产额在长波波段得到提升，光电响应的波长阈值由 1.0 μm 向长波方向偏移至 1.3 μm. 为了减小热发射电流的影响，实验是在较低温度(−25 ℃)下进行的. 理论计算表明，当外加场强达 10^4 V/cm 时，表面势垒的下降量可达 0.4 eV；相应地，长波阈值将移至 1.45 μm.

虽然外场的引入达到了提高光电量子产额和拓展长波阈值的目的，但也存在以下一些问题，限制了外场助光电阴极的实际应用：

(1) 高压驱动. 为了获得足够的场强，一般需要千伏以上的电压驱动.

(2) 超高真空条件. 为了避免强场下的残余气体放电，测试系统要求提供 10^{-7} Pa 以上的超高真空条件.

(3) 低温环境. 外场助光电发射的直接依据是降低薄膜的表面势垒，如图 7-15(a)所示，图中 E_0 为真空能级，E_c 为导带底，E_v 为价带顶，E_g 为禁带. 但是，在光电发射电流增大的同时，热电子发射引起的暗电流也会快速地上升. 为了抑制热噪声，一般需要采取降温措施.

内场助光电发射最明显的优势是低压驱动. 当薄膜厚度为纳米数量级时，仅需

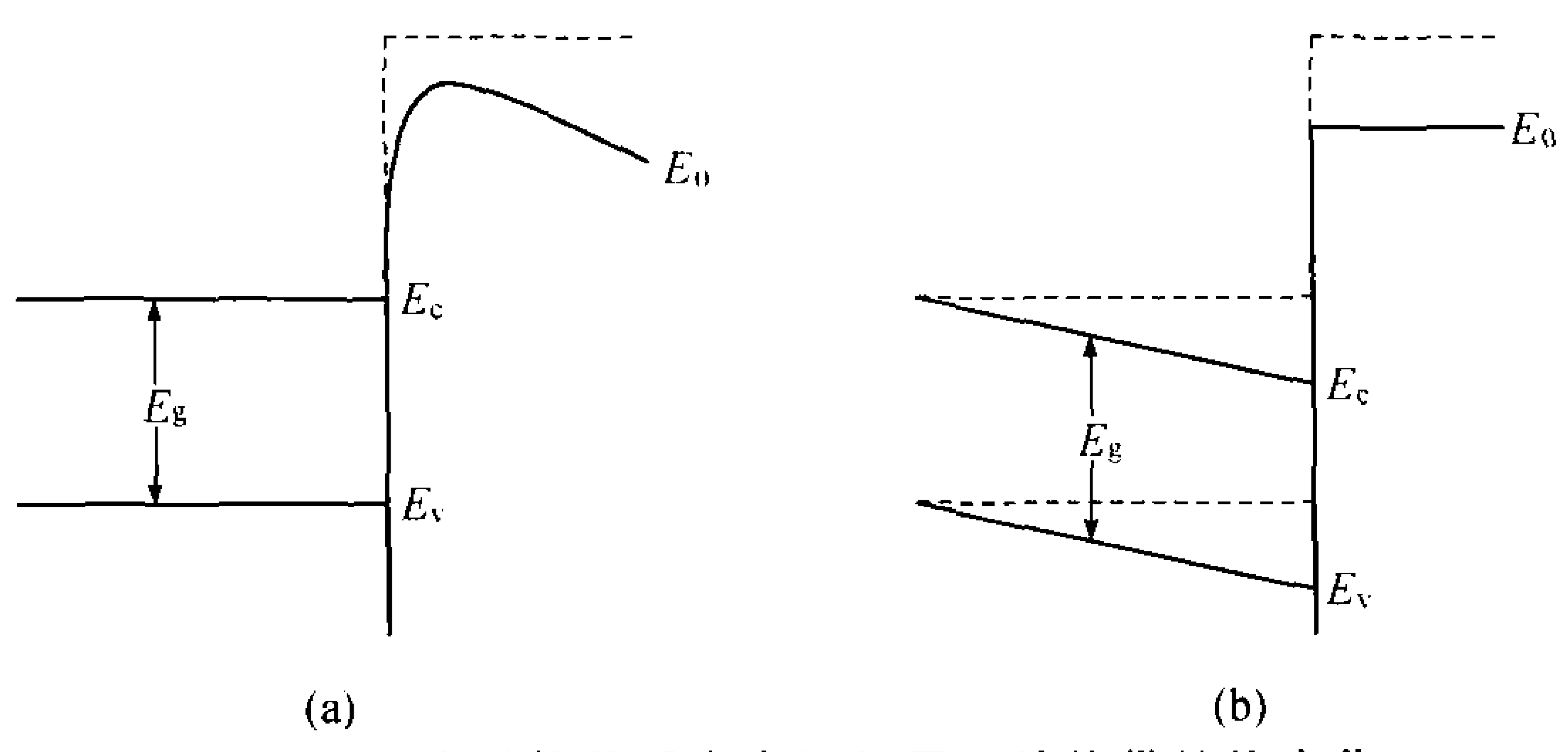


图 7-15 半导体基质在电场作用下的能带结构变化

虚线和实线分别对应于电场作用前、后的能带结构

(a) 外场作用;(b) 内场作用

向薄膜表面施加几伏偏压就可以产生足够大的场强;同时,外加的内场助偏压全部降落在薄膜体内,不存在气体电离放电的问题.因此,在真空条件的要求上没有外场助那么严格.另外,内场助作用下的热电子发射要比外场助情况下小得多,这是因为:外场助所引起的是薄膜表面真空能级的实际降低(即绝对降低),这就不可避免地会导致热电子发射(即场致发射)能力的增强,从而产生一个大的暗电流背景.与外场助不同,内场助所引起的是阴极表面真空能级的相对下降,如图 7-15(b)所示,这就可以保证在一定的场强阈值范围之内,内场作用引起的热电子发射(即场致电子发射)很小,而主要对光电发射起到增强作用.尤其是对 Ag-Cs_2O 和 Ag-BaO 等金属纳米粒子-半导体介质复合光电发射薄膜而言,所施加的内场偏压不仅能引起表面真空能级的相对下降,而且能对金属微粒与半导体基质间的界面势垒产生有利于光电发射的影响.

7.4.2 半导体材料的内场助光电发射

过去的几十年,人们对半导体光电材料的内场助光电发射特性进行了很多研究,在改善材料光电性能方面获得了很大的成功. Bell[21] 于 1974 年首先实现了基于电子能量状态转移原理的 p-InP 材料内场助光电发射,并测得波长为 0.9 μm 处的量子产额为 5×10^{-3}. Escher 等[22~25]在异质结材料的内场助光电发射方面做了大量的工作,先是在内场助 p-InGaAsP 异质结光电材料上得到了波长范围在 1.0~1.4 μm 的量子产额为 1×10^{-3},以及波长为 1.06 μm 处的反射式光电阴极量子产额为 1.5×10^{-3}的结果;随后又在 $InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 型双异质结材料构成的内场助光电薄膜上获得了波长为 1.60 μm 处的 1×10^{-2} 量子产额,以及波长为 1.55 μm 处高达 8×10^{-2} 的量子产额.在拓展长波阈值方面,报道的最好结果是 Gregory 等[26]使 $InP/p\text{-}In_{0.77}Ga_{0.23}As/InP$ 双异质结材料构成的内场助光电材料长波阈值达到 2.1 μm,并测得薄膜在温度为 125 K 时的反射式量子产额为 2×10^{-3}.

李晋闽等[27,28]在20世纪80年代末期对GaAs基底上异质外延生长的InP,InP/InGaAsP以及InP/InGaAsP/InP等Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体光电材料的内场助光电发射特性作了较深入的研究,并在拓展长波阈值、提高近红外波段的光电灵敏度方面取得了很好的结果.

Parker等[29]于1994年研究了$In_{0.5}Ga_{0.5}As$异质结半导体材料在低温(100 K)下的内场助光电发射行为,其长波阈值可达1.55 μm,在波长为1.4 μm处的量子产额为8×10^{-5},理论计算的光电响应时间为14 ps.他们还指出,由于传统的内场助半导体光电阴极中的光电子是在吸收层产生并扩散进入发射层后才被加速的,限制了阴极的光电响应速度.通过选用窄禁带的半导体材料作为吸收体(发射体),可以使光电子直接产生在耗尽区(即高场区)而被加速并运动至表面,有效地提高阴极的光电响应速度.内场助$In_{0.5}Ga_{0.5}As$异质结光电阴极的快速响应特性就归因于其较窄的带隙(约0.8 eV).

Parker等[30]于1995年采用p-GaAs/p-GaAs-$Al_{0.25}Ga_{0.75}As$双异质结半导体材料加内场助的方法得到了低压驱动的门控光电阴极.该光电阴极的薄膜厚度为3.5 μm,在6 V内场助偏压作用下,860 nm波长处的反射式光电量子产额为7.5×10^{-4},较偏压作用前提高了近190倍;在5 V内场助偏压(即TTL① 集成电路的工作电压)作用下同样波长处的光电量子产额为4×10^{-4},较偏压作用前提高了100倍以上.Parker等还测量了该结构的电容-电压特性,由此估算光电阴极的开-关时间为6 ns,并认为该阴极完全可以应用于实际的电路系统中.

Niigaki等[31]于1997年以半导体层n-InP代替金属电极制备,得到内场助p-InGaAsP/p-InP半导体光电阴极.该阴极在−80 ℃时的波长阈值为1.35 μm,波长为1.30 μm光照时的量子产额高达5×10^{-2}.如此之高的光电转换效率除了在内场作用下形成的等效"负电子亲和势"的贡献外,还部分地归因于以半导体层代替金属电极,即以p-n结代替金属与半导体间的肖特基(Schottky)接触,使表面的热处理温度上限得到提高,从而大大降低发射表面的逸出功.光电阴极在Cs和O激活前需要作表面清洁,当以金属薄膜作电极时,表面清洁的热处理温度被限制在300 ℃以内(与金属薄膜的扩散有关);若改用半导体层作为电极,则热处理温度可以高达400 ℃以上.表面清洁所采用的热处理温度很大程度上决定光电阴极的表面状态,进而影响阴极的光电发射能力.

由此可见,内场助光电薄膜突破了传统光电阴极发射长波阈值小于1.1 μm的限制.Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体光电阴极在可见光至近红外波段具有较大的光电量子产额,内场助结构及电子转移原理的引入,进一步地提高了半导体光电材料在相应

① TTL是transistor-transistor logic(晶体管-晶体管逻辑)的简称.

波段的光电灵敏度,并使其长波阈值得以延伸.半导体光电材料在信号的光电转换、图像处理、大电流超短脉冲电子源等方面都有着广泛的应用.

7.4.3 金属纳米粒子-半导体薄膜内场助光电发射增强特性

随着超短激光脉冲技术的发展,寻找一种具有超快时间响应速度、低能量阈值的光电阴极,从而实现对近红外波段超短光脉冲信号的直接检测,是一个迫切需要解决的问题.但是,受到半导体材料载流子弛豫过程(即电子和空穴的迁移率)慢、光电子逸出深度大等因素的限制,基于Ⅲ-Ⅴ族化合物材料的半导体光电阴极响应时间最快为几十皮秒,而不能对激光脉冲宽度小于皮秒的超短光脉冲进行检测. Bell[32]和 Phillips 等[33]分别对半导体中的光电子在电场作用下的输运行为进行了研究,发现半导体材料的光电响应时间一般在纳秒数量级,这与文献[30]中利用内场助结构半导体光电阴极的电容-电压特性所估算的 6 ns 的响应时间相一致.文献[29]试图通过设计窄带隙半导体材料并使受激电子直接产生于强场而被加速的方法来提高内场助半导体光电阴极的响应速度,理论计算表明,该结构阴极的最快光电响应时间为 14 ps,但未能得到实验验证.半导体光电阴极在光电响应速度上的不足限制了其在超快光电信号检测方面的应用,因此探寻一种具有超快时间响应特性、同时在可见光至近红外光波段具有较高量子产额的光电阴极是非常必要的.

金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜具有飞秒数量级的超快光电响应速度,但在光电量子产额上和长波阈值上都不如半导体光电阴极,从而在近红外微弱光电信号检测上表现出不足.

鉴于金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜具有独特的超快光电响应特性及其存在的不足之处,可以考虑采用内场助的方法提高该类型薄膜在响应波段的光电量子产额并拓展其长波光电阈值.张琦锋[34~40]对金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜在内场助作用下的光电发射特性进行了研究.

1. 内场助型金属纳米粒子-半导体光电发射薄膜的结构

金属纳米粒子埋藏于碱金属或碱土金属氧化物中构成金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜,其表面状态及结构参量对薄膜光电发射性能有很大的影响.内场助结构金属纳米粒子-半导体光电薄膜制备的技术难点在于:① 沉积在复合薄膜发射体表面的金属薄膜电极要有良好的导电性;② 该金属薄膜电极还要有很好的光透过性,不能阻碍光电子穿透电极发射到真空;③ 复合薄膜光电发射体的厚度要控制在使加入的内场助偏压既能有效地改变薄膜体内能带结构,又不至于造成薄膜的击穿.①和②往往是矛盾的,需要折中考虑,所以,内场助效应的发挥在很大程度上取决于其结构设计与参量选取的合理性.

以 Ag-Cs_2O 和 Ag-BaO 光电薄膜为例,金属纳米粒子-半导体光电薄膜制备在

透明导电玻璃基底上，薄膜表面真空沉积一层迷津结构的 Ag 薄膜电极. 迷津结构就是在薄膜形成初期，直径为几十纳米的粒子间以随机走向的通道相互连接而构成的介于粒子膜和连续膜之间的特殊薄膜形态. 实验发现，这种准连续的迷津结构电极厚度在 10～30 nm 之间（小于电子的平均自由程），既可以把电场加在复合薄膜光电发射体表面，又可以让光电子有效地穿越并逸出到真空中去.

金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜内场助光电阴极结构如图 7-16 所示. 阴极整体结构呈三明治夹层状，其中金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜光电发射体按一定的工艺制备并激活，其厚度可控制在 50～300 nm 之间，结构特点是直径为纳米数量级（通常在 5～30 nm 范围内）的 Au，Ag 等贵金属纳米粒子散落分布在 Cs_2O 或 BaO 半导体基质中；上电极为厚度约 10 nm 的 Ag 薄膜电极，呈网状迷津结构；底电极是以 SnO_2 为主要成分的透明导电膜，其对可见光和近红外波段光吸收很小，具有较好的透光性. 内场助偏压经由 Ag 薄膜电极和透明导电层加载到纳米粒子复合薄膜表面，相对光电阴极整体而言形成内部电场. 光源自透明导电膜的玻璃侧入射，受激电子由 Ag 薄膜电极侧逸出并被收集.

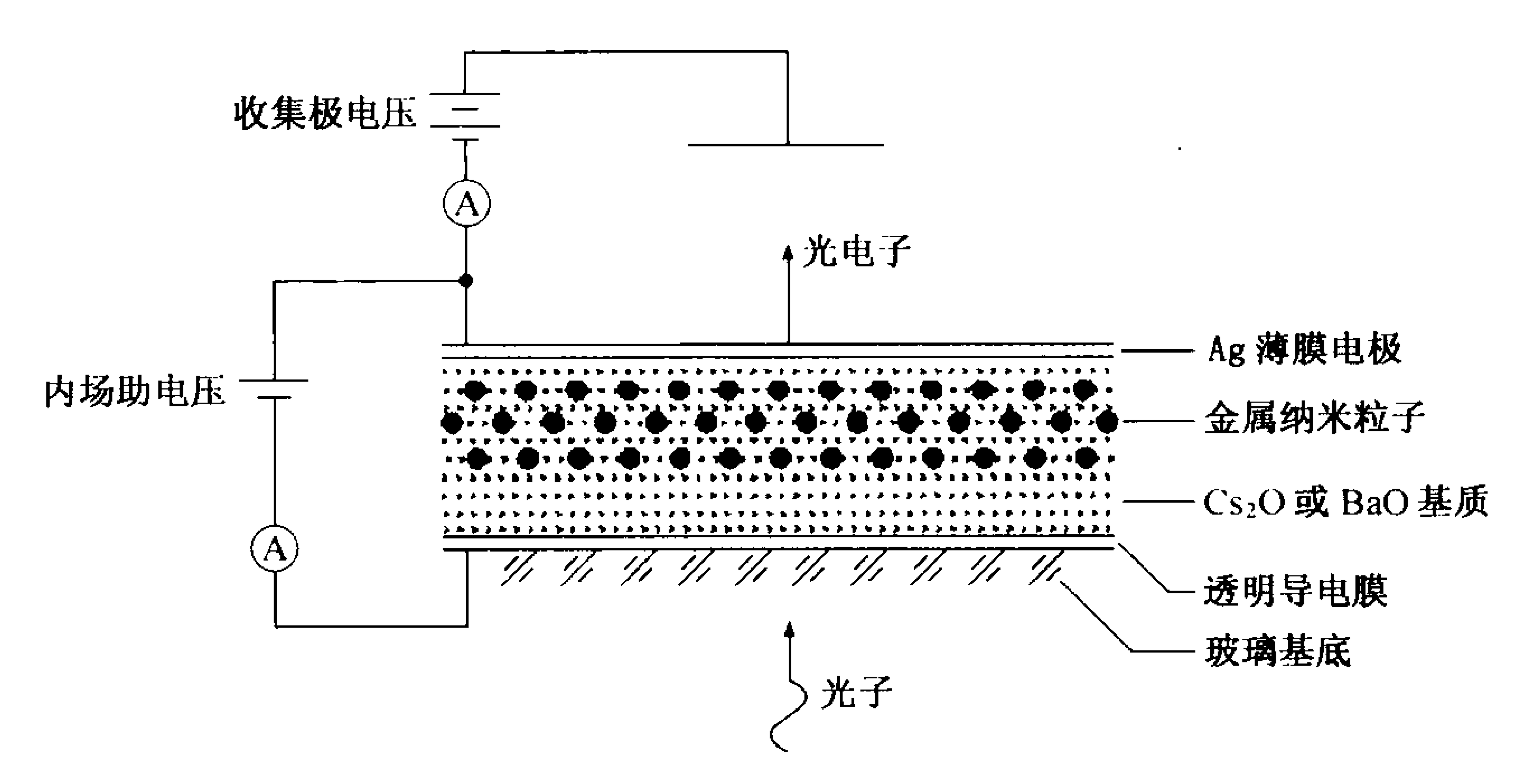


图 7-16 金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜光电阴极内场助的结构示意图

2. 底电极的掩膜预处理

真空沉积制备内场助结构金属纳米粒子-半导体介质复合光电发射薄膜的基本工艺流程如图 7-17 所示[35].

选用带有 SnO_2 薄膜的矩形透明导电玻璃为基底，采用化学腐蚀抛光的方法将其表面导电层局部去除，这样，玻璃表面导电层被分割为在电学上相互绝缘的两部分，如图 7-17(a)所示. 其中，面积较大的导电薄膜作为内场助结构中的底电极；面积较小的部分则被预留为上电极引出端，其作用是保证表面 Ag 薄膜电极与引出导线的可靠接触. 电极引出导线与导电玻璃间以石墨粘结.

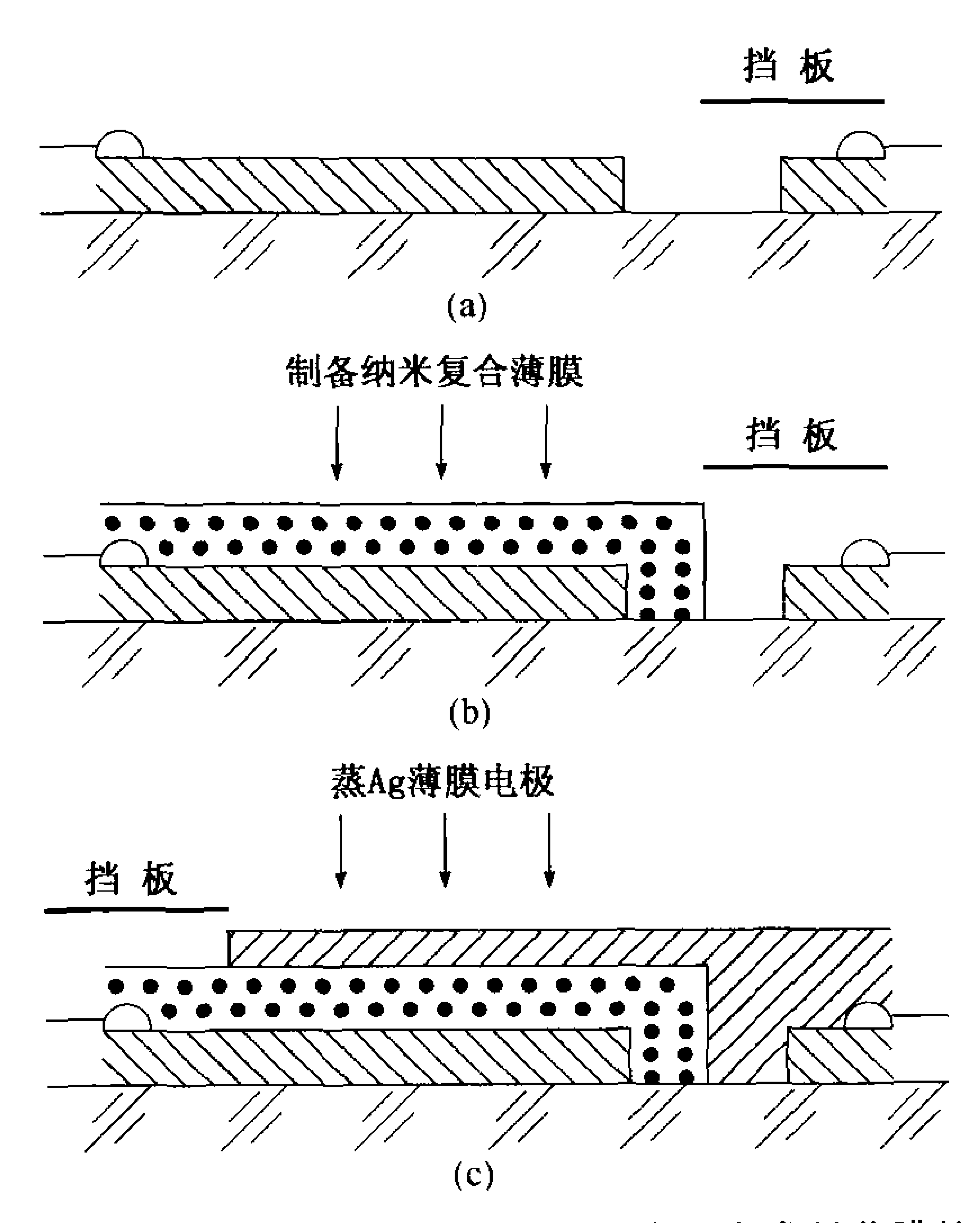


图 7-17　内场助结构金属纳米粒子-半导体介质复合光电发射薄膜的制备工艺流程图

该过程在大气中完成，称为底电极的掩膜预处理. 所得玻璃片进行表面清洁处理后置入真空制备系统，并将挡板调整至上电极引出端一侧.

3. 复合薄膜发射体的制备

金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜光电发射体的制备方法对不同的薄膜有所差异，这里仅对 Ag-BaO 和 Ag-Cs_2O 薄膜加以说明，Ag-Cs_2O 光电薄膜的制备方法采用的是传统工艺，Ag-BaO 复合薄膜的制备方法已在第二章中作了描述. 需要强调的是，为了降低 Ag 纳米粒子的表面功函数，在 Ag-BaO 光电发射薄膜的制备过程中，以超额 Ba 进行阴极表面激活是必须的，并且可多次激活，直至白光照射下监测的光电发射电流达到最大.

在 Ag-BaO 或 Ag-Cs_2O 光电发射薄膜的沉积过程中，由于挡板的存在，上电极引出端仍保持为预留的 SnO_2 导电膜，如图 7-17(b)所示.

4. 表面 Ag 薄膜电极的制备与引出

金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜沉积后，利用真空系统外部的磁力将挡板转移至底电极引出端一侧，此时，再蒸发沉积一层厚度为 10 nm 左右的 Ag 薄膜. 沉积过程中，同时监测薄膜的透过率和光电发射电流变化以控制 Ag 膜厚度，避免出现因 Ag 量过少而形成导电性能不好的孤立粒子薄膜，或因 Ag 量过多而导致光电

子不易穿过使光电灵敏度下降.如图 7-17(c)所示,该层 Ag 薄膜覆盖了复合薄膜光电发射体的大部分,并与上电极引出端的预留导电膜连通.

由于上、下电极引出端已事先经由导线与外部偏置电路连接,上述步骤完成后,即得到具有如图 7-16 所示内场助结构的金属纳米粒子-半导体介质复合光电发射薄膜样品.在不暴露于大气的情况下,实现 Ag-BaO 或 Ag-Cs_2O 光电发射体的制备和内场电极的加载,是对该类型薄膜内场助光电发射特性进行研究的基础.

5. 内场助结构表征

(1) 迷津结构的 Ag 薄膜电极.

沉积于碱金属或碱土金属氧化物表面的少量 Ag 在经历 100～120 ℃温度范围内较长时间的退火处理过程后,可以在半导体基质中汇聚生长成纳米粒子,提高光电发射能力.在内场助结构中,对于沉积在复合薄膜表面用以向薄膜体内施加内场的 Ag 薄膜电极,人们希望它处于准连续的薄膜状态(即呈现迷津结构),而不要汇聚成孤立粒子或向半导体内扩散.因此,在沉积 Ag 薄膜电极后,不要再次进行退火处理,尽管适当温度范围内的退火处理被认为可以提高薄膜的稳定性.

图 7-18 为实验中采样的沉积在 BaO 表面的 Ag 薄膜电极 TEM 形貌像,薄膜厚度在 10 nm 左右.

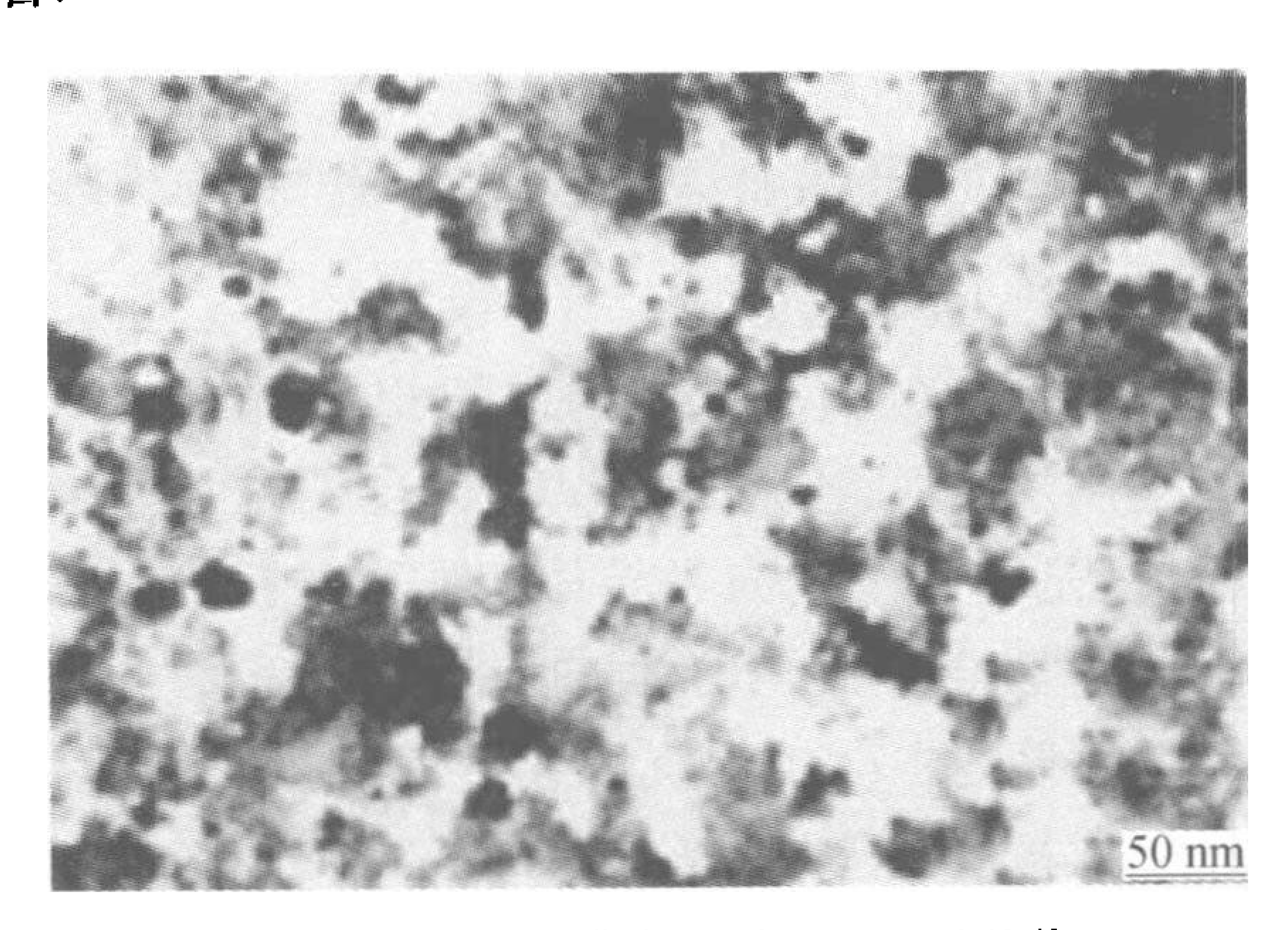


图 7-18 Ag 薄膜电极的 TEM 形貌像

(2) 薄膜的纵向伏安特性.

内场助光电阴极具有三明治夹层结构,可以测得复合薄膜的纵向伏安特性,图 7-19 为测试原理图.图 7-20 给出了内场助结构 Ag-BaO 薄膜的纵向伏安特性测量结果,两条曲线分别对应薄膜暴露于大气前、后的情况,其中曲线 Ⅰ 为真空条件下的测量,曲线 Ⅱ 为大气条件下的测量.被测样品的厚度约为 300 nm,电极有效作用

面积为 2 cm^2. 薄膜暴露于大气前的纵向电阻在千欧姆数量级，暴露于大气后增大至数百千欧姆. 复合薄膜在真空和大气中纵向伏安特性的差异，反映了薄膜暴露于大气后成分的变化，即构成半导体基质的碱金属氧化物或碱土金属氧化物部分地和空气中的 H_2O 和 CO_2 反应生成了碳酸盐.

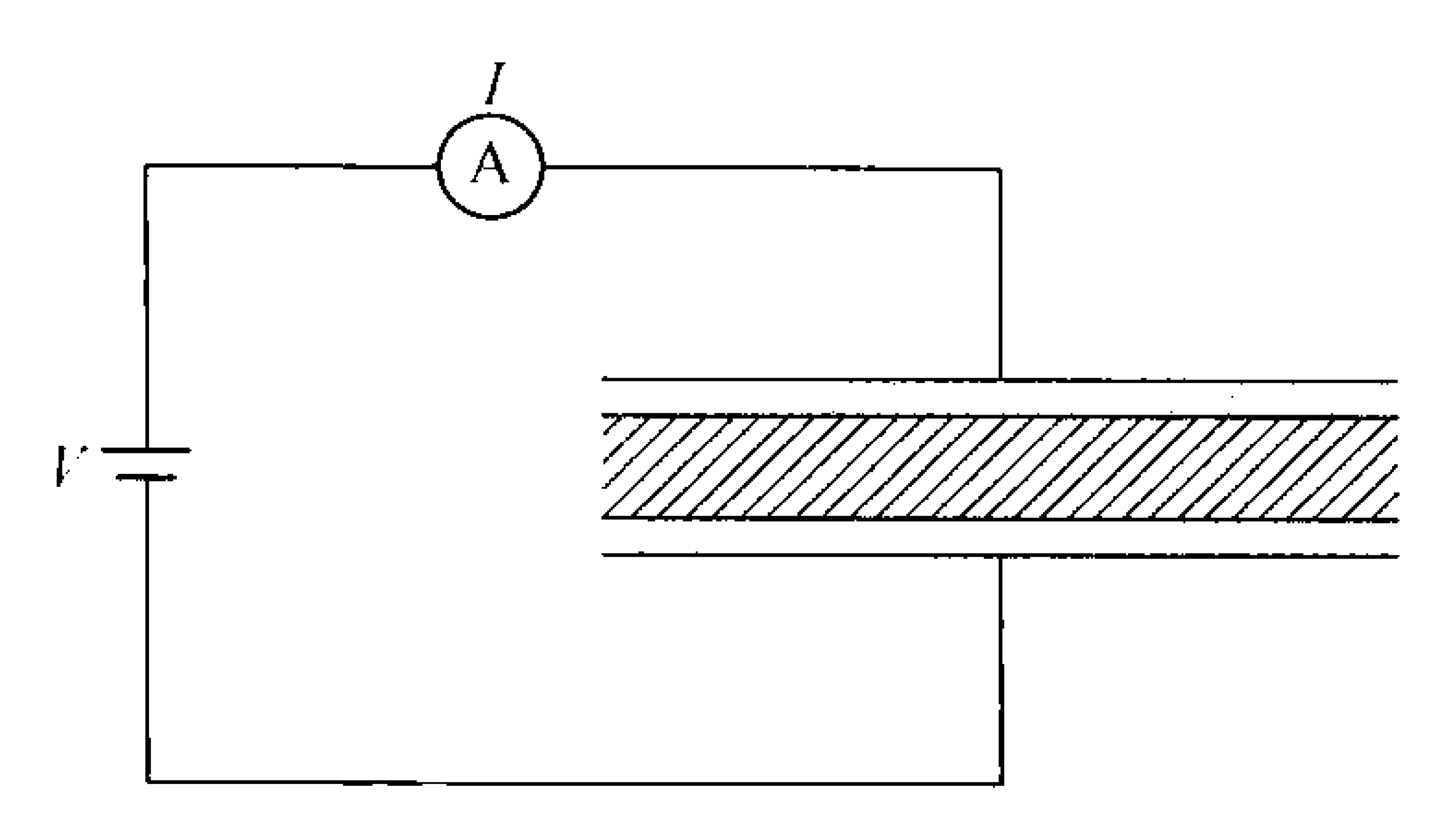


图 7-19 薄膜纵向伏安特性测试原理图

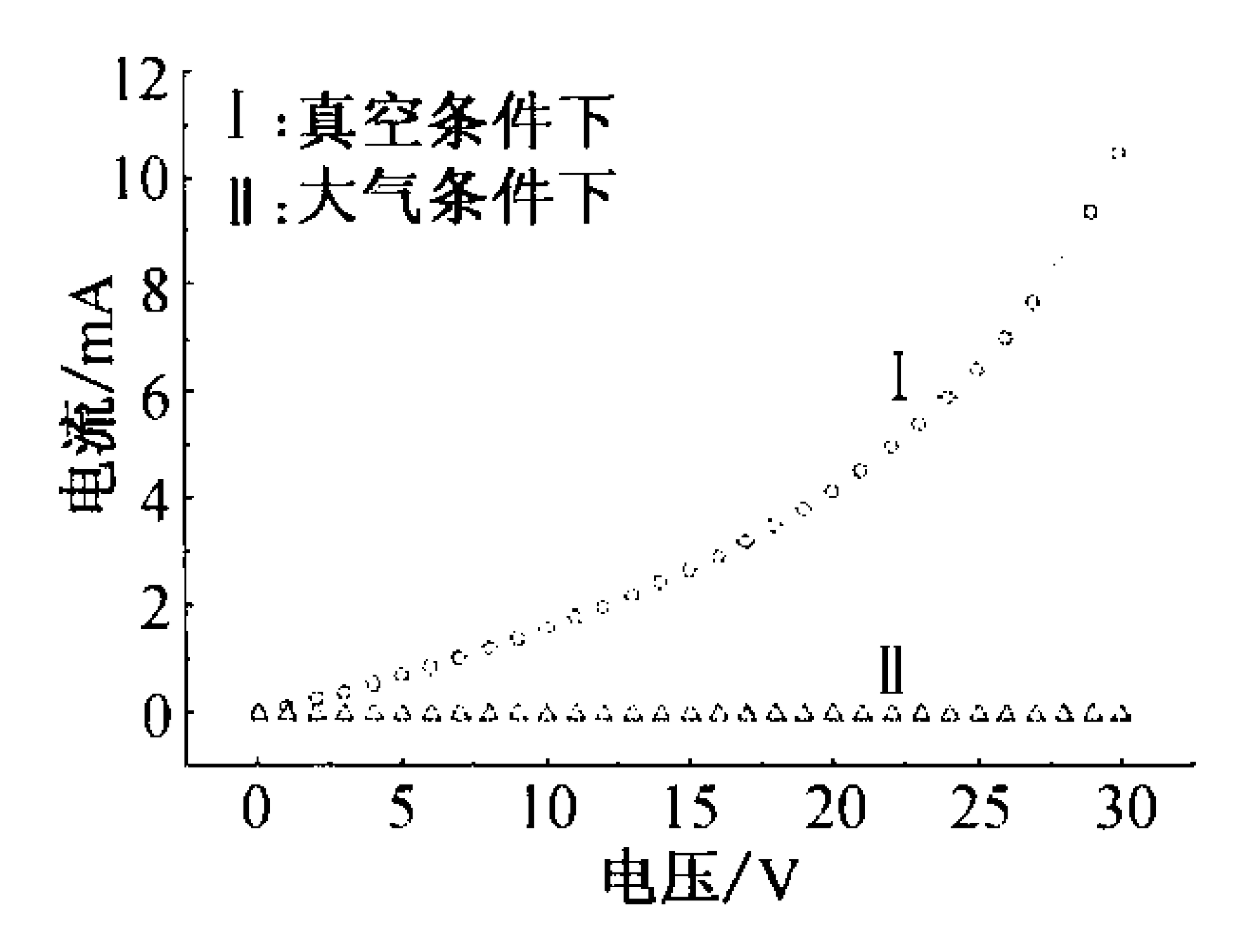


图 7-20 Ag-BaO 复合薄膜暴露于大气前、后的纵向伏安特性

(3) 薄膜内场助结构的 RBS 谱分析.

内场助效应的发挥与薄膜的内场助结构密切相关. 在金属纳米粒子-半导体介质复合薄膜内场助光电阴极表面电极的沉积制备过程中，除了薄膜电极的厚度必须严格控制外，薄膜电极是否会发生向半导体基质中的扩散，也是一个必须注意的问题. 这是因为，电极的扩散会带来两方面的影响：其一是电极结构的破坏；其二是薄膜光电发射能力的下降. 图 7-21 为沉积在透明导电玻璃基底上的内场助结构 Ag-BaO 复合薄膜的卢瑟福背散射谱(Rutherford backscattering spectrum，简称 RBS)，其中横坐标为散射离子能量，纵坐标为多道分析器单位能量间隔散射离子计数(强度)，它与单位体积中的原子数(即该成分的原子密度)成正比. 图 7-22 为与图 7-21 相对应的各种元素的深度分布谱，清楚地反映了该薄膜样品的纵向分层结构. 这就表明，通过制备过程中热处理温度的适当控制，可以实现内部 Ag 纳米粒子在半导体基质中的扩散，而表面 Ag 薄膜电极的 Ag 向内部扩散不严重，从而得到所期望的 Ag/Ag-BaO/SnO_2 夹层结构.

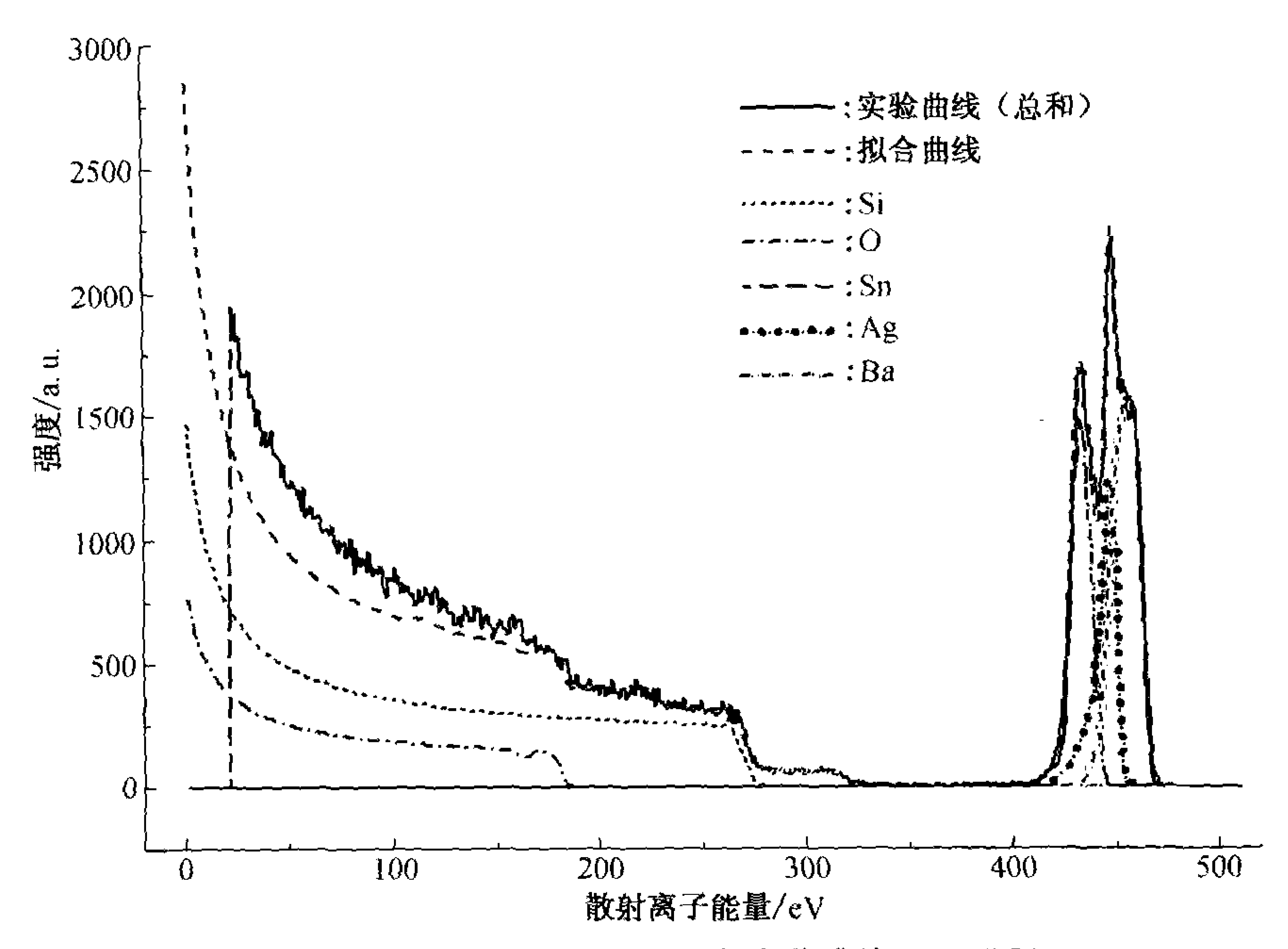


图 7-21 内场助结构 Ag-BaO 复合薄膜的 RBS 谱图

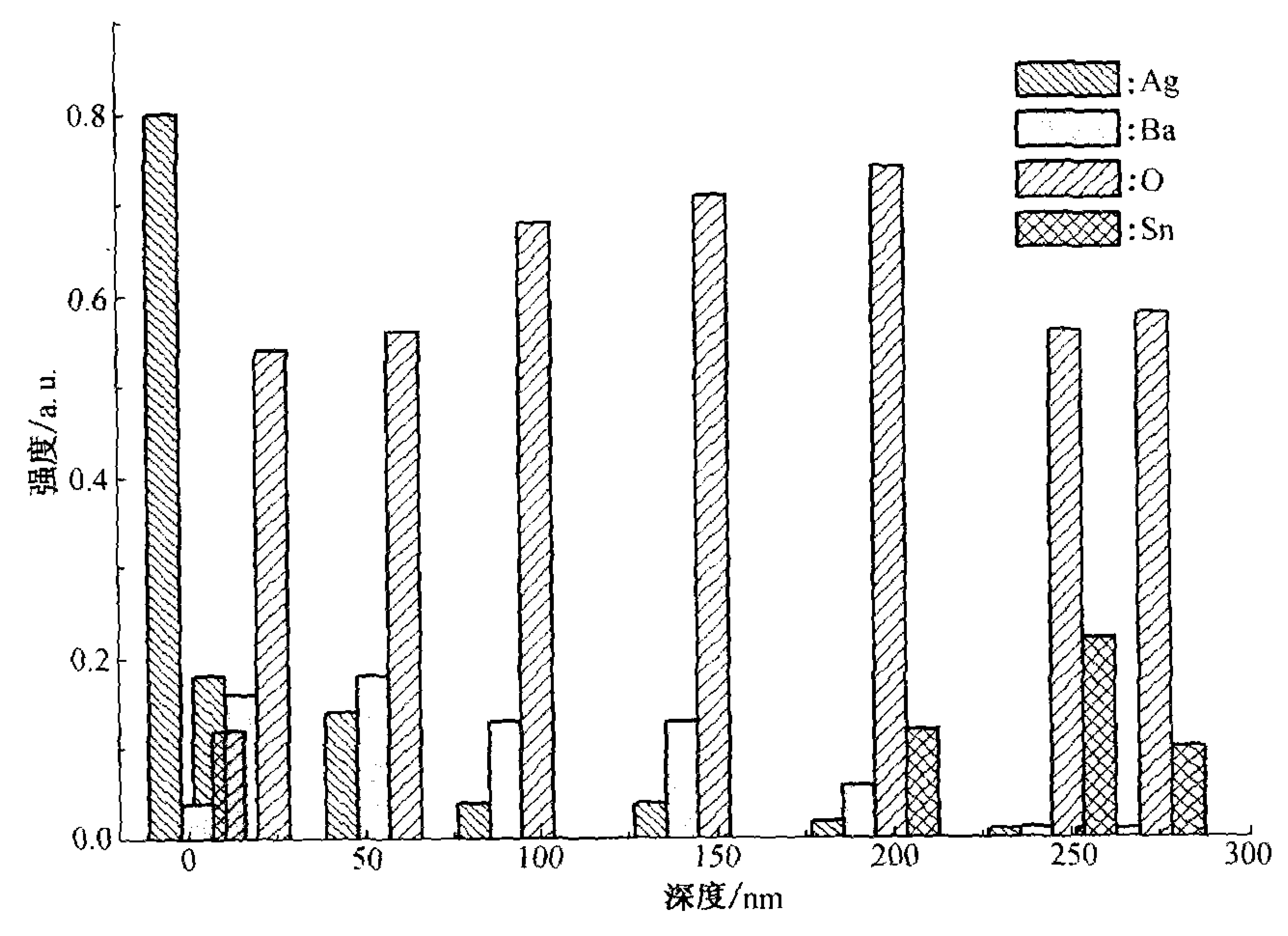


图 7-22 内场助 Ag-BaO 复合薄膜中各种元素的深度分布谱

6. 金属纳米粒子-半导体薄膜的内场助光电发射特性

(1) Ag-BaO 薄膜的内场助光电发射特性.

Ag-BaO 薄膜内场助光电发射特性测量系统由色温为 2856 K 的钨丝灯标准光源、光学透镜组、测量精度为 10^{-11} A 的直流复射式检流计、高精度直流稳压电源等部件组成. 在强度及光谱分布均恒定的白光照射下，Ag-BaO 薄膜发射光电流随内场助偏压的变化情况如图 7-23 所示. 实验所用的 Ag-BaO 薄膜具有 0.1 μA/lm 的光电积分灵敏度，薄膜平均厚度为 300 nm，内场助有效作用面积为 2 cm^2. 测试结果表明，薄膜在零偏压作用时的光电流为 11.1 nA(如图中 A 点所示)，随内场助偏压的增大，薄膜光电发射电流逐渐增大. 张琦锋[39]得到，30 V 偏压作用时的光电流增至 14.8 nA(如图中 C 点所示)，涨幅为 33.3%. 另外，内场助光电发射电流随偏压的变化过程经历了快速增长和缓慢增加两个阶段，分别如图 7-23 中 AB 段和 BC 段所示. 这两个阶段的转折点 B 所对应的内场助偏压称为转折电压. 进一步的实验表明，该转折电压与入射光强间存在着依赖关系，如图 7-24 所示. 当入射光强由 I_1 经 I_2 增大至 I_3，且有 $I_1 : I_2 : I_3 = 1 : 1.2 : 1.4$ 时，相应的转折电压增大，依次为 8 V，10 V 和 12 V，如图中 B_1，B_2 和 B_3 三点所示.

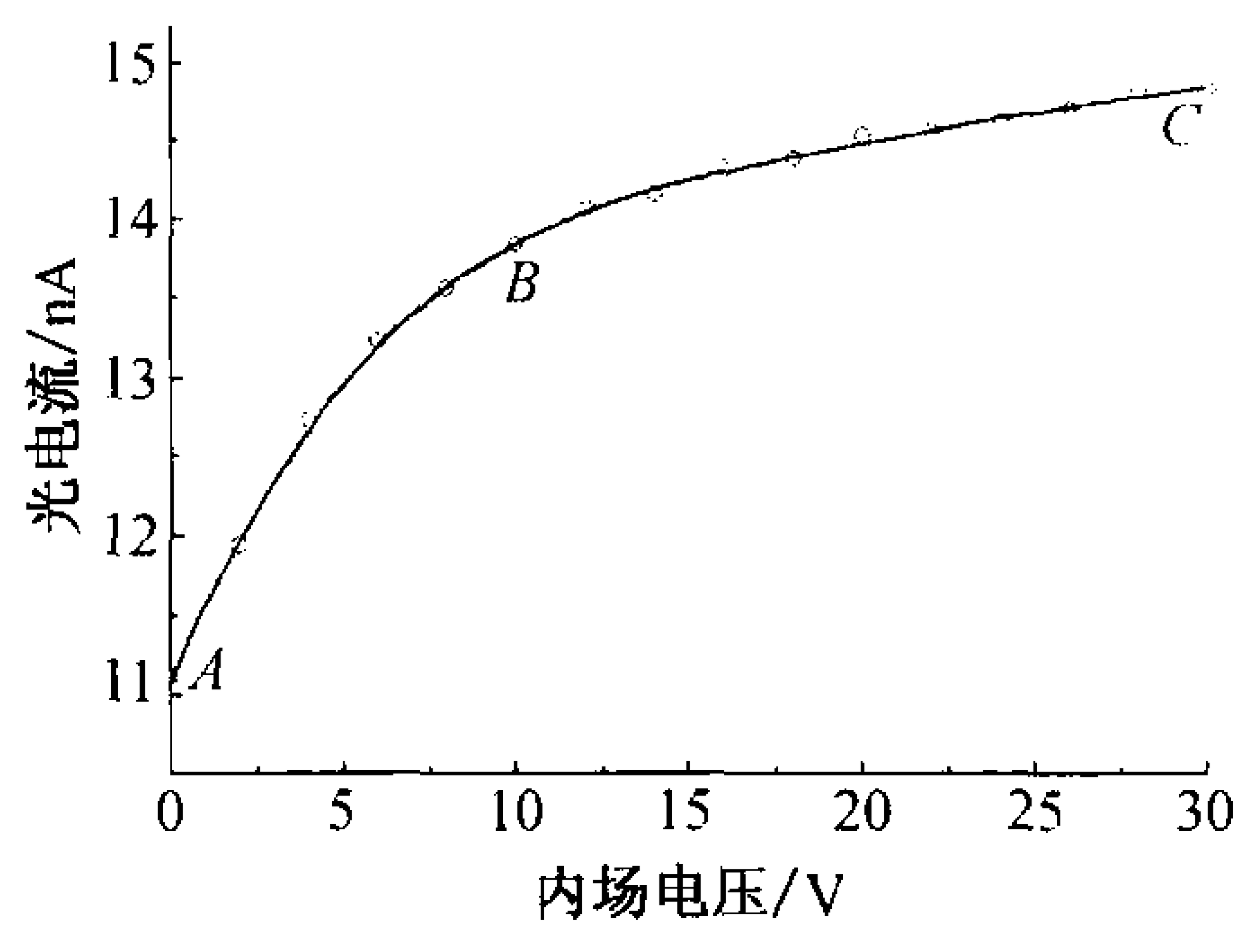


图 7-23 Ag-BaO 复合薄膜内场助光电发射特性

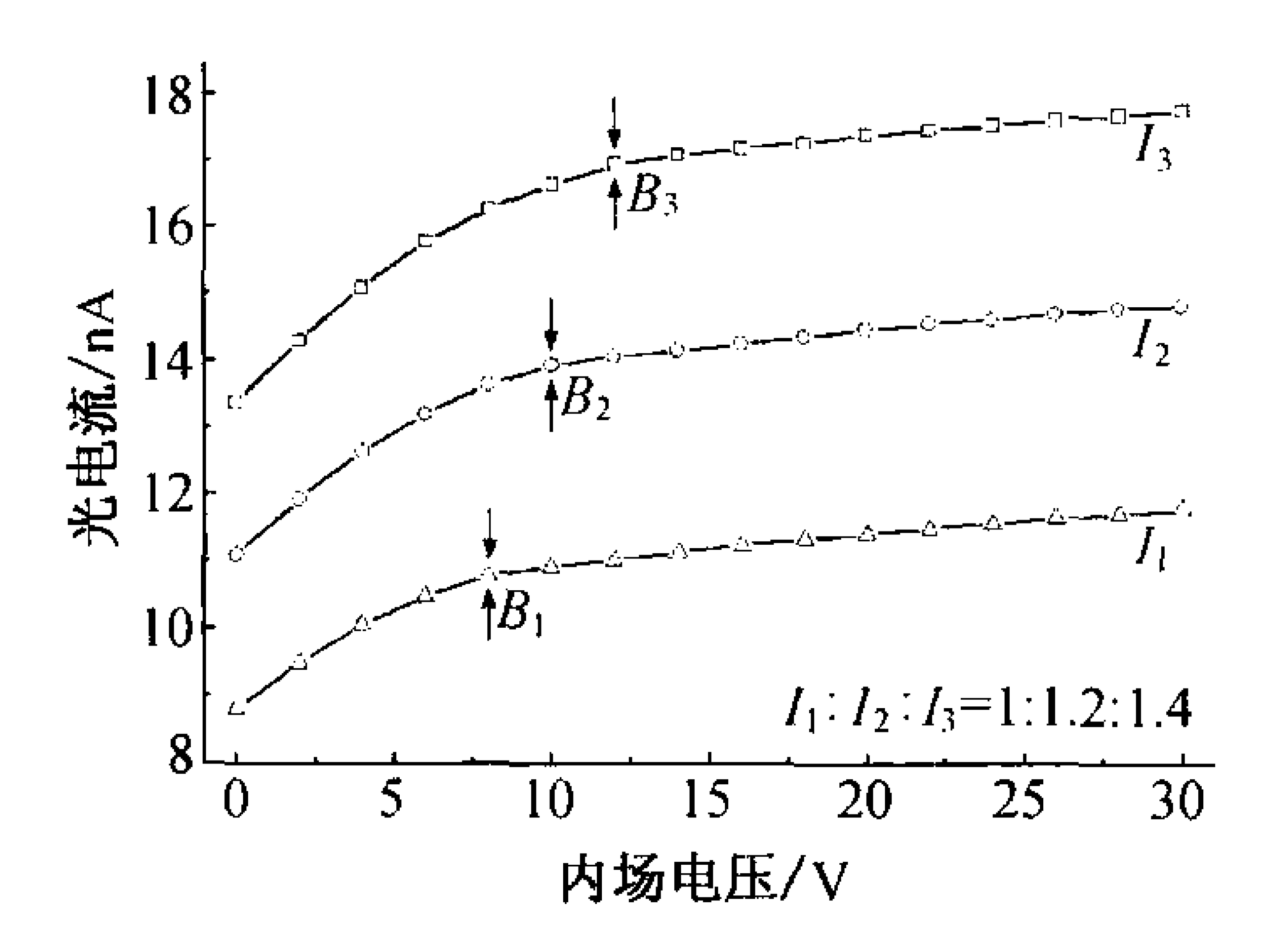


图 7-24 入射光强 I 对 Ag-BaO 薄膜内场助光电发射特性的影响

(2) Ag-Cs_2O 薄膜的内场助光电发射特性.

图 7-25 为 Ag-Cs_2O 薄膜的内场助光电发射特性测试结果[40]. 曲线是在波长为 510 nm 的单色光照射下测得的. 被测样品的平均厚度为 50 nm，内场助偏压有效作用面积为 1 cm^2. 薄膜光电发射电流随内场助偏压的增大而近似地呈线性增长；与零场相比，30 V 偏压作用下光电流的涨幅为 15.7%.

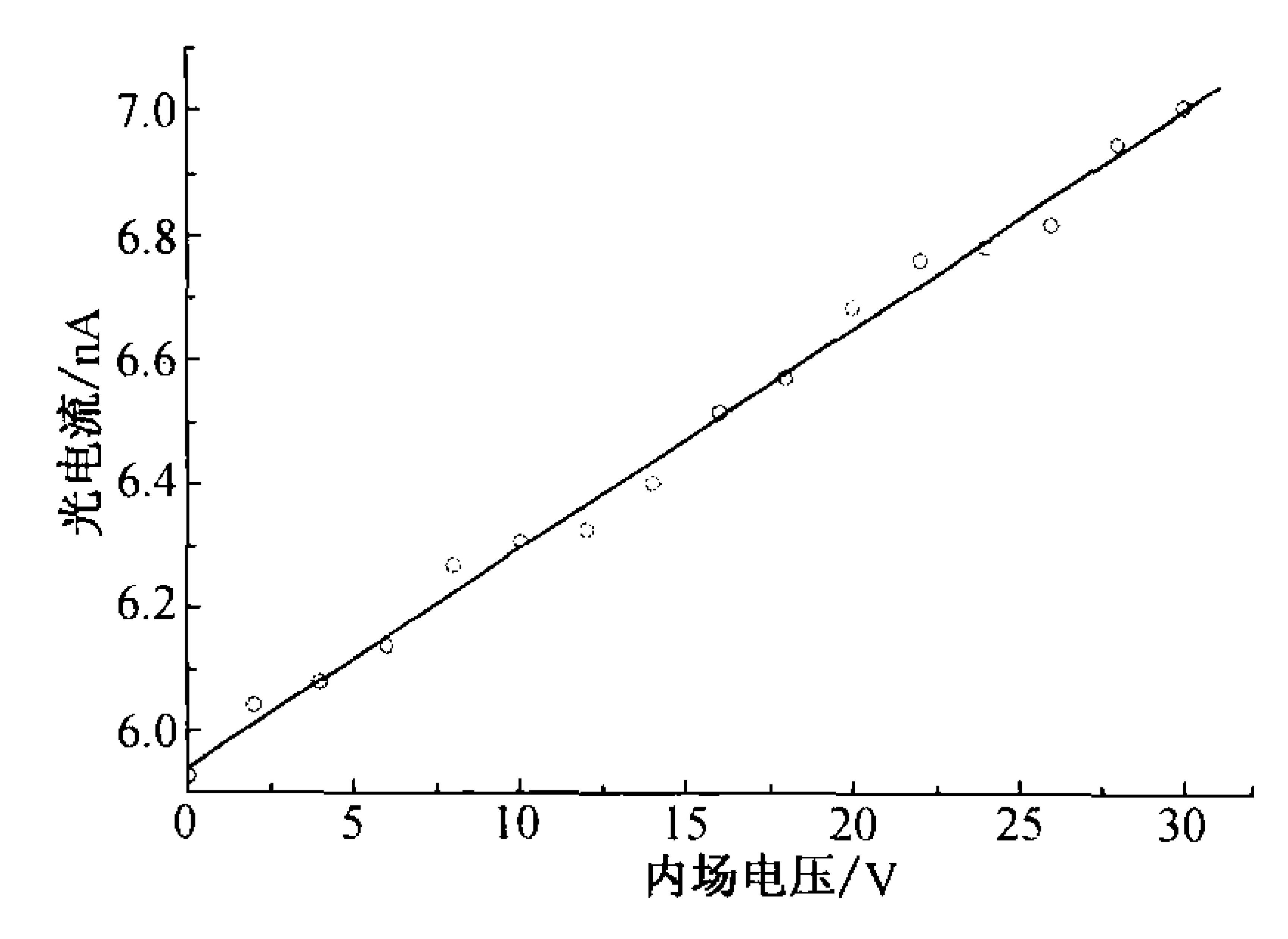


图 7-25 Ag-Cs_2O 复合薄膜内场助光电发射特性

参考文献

[1] Koller L R. Phys. Rev. ,1930,36(11): 1639
[2] Scheer J J,Van Laar J. Salid State Commun. ,1965,3: 189
[3] 刘学悫. 阴极电子学. 北京: 科学出版社,1980
[4] 吴锦雷,刘希清,吴全德. 电子管技术,1983,1: 8
[5] Wu J L,Zhang X,Liu W M,et al. Surf. Rev. Lett. ,1996,3(1): 1077
[6] 吴锦雷,刘惟敏,董引吾等. 物理学报,1994,43(9): 1553
[7] 吴锦雷,王峻岚,王传敏等. 真空科学与技术学报,1995,15(4): 225
[8] Wu J L,Zhang G M,Wu Q D,et al. Physica B,2001,307: 9
[9] Ya M. Schelev. SPIE,1982,348: 75
[10] 吴锦雷,刘惟敏,董引吾等. 科学通报,1993,38(3): 210
[11] Bechtel J H. J. Appl. Phys. ,1975,46(4): 1585
[12] Wu Q D,Wu J L,Miehe J A,et al. SPIE,1993,1982: 118
[13] Yen R,Liu J,Bloembergen N. Optics Communications,1980,35(2): 277
[14] Lin J -T,George T F. J. Appl. Phys. ,1983,54(1): 382
[15] Bechtel J H,Smith W L,Bloembergen N. Phys. Rev. B,1977,15(10): 4557
[16] 李晋闽. 场助半导体光电阴极理论与实验. 北京: 科学出版社,1993
[17] Simon R E,Spicer W E. Phys. Rev. ,1960,119(2): 621
[18] Davise I G,Thornton P R. Appl. Phys. Lett. ,1967,10(9): 249
[19] Dalal V L. J. Appl. Phys. ,1972,43(3): 1160
[20] Burroughs E G. Applied Optics,1969,8: 261
[21] Bell R L,James L W,Moon R L. Appl. Phys. Lett. ,1974,25(11): 645
[22] Escher J S,Sankaran R. Appl. Phys. Lett. ,1976,29(2): 87
[23] Escher J S,Ieee M,Bell R L,et al. IEEE Trans. Electron Devices,1980,ED-27: 1244

[24] Escher J S, Fairman R D, Antypas G A, et al. CRC Crit. Rev. Solid State Sci. , 1975, 5: 577
[25] Gregory P E, Escher J S, Hyder S B, et al. J. Vac. Sci. Tech. , 1978, 15: 1483
[26] Gregory P E, Escher J S, Saxena R R, et al. Appl. Phys. Lett. , 1980, 36(8): 639
[27] J. M. Li, X. Hou, and L. H. Guo. J. Phys. D, 1989, 22: 1544
[28] J. M. Li, L. H. Guo, and X. Hou. Chin. Sci. Bull. , 1992, 37: 2047
[29] Parker T R, Fawcett A H, Phillips C C, et al. Appl. Phys. Lett. , 1994, 65(21): 2711
[30] Parker T R, Phillips C C, May P G. Semi. Sci. Tech. , 1995, 10: 547
[31] Niigaki M, Hirohata T, Suzuki T, et al. Appl. Phys. Lett. , 1997, 71(17): 2493
[32] Bell R L. Negative Electron Affinity Devices. Oxford: Clarendon, 1973
[33] Phillips C C, Hughes A E, Sibbett W. Ultrafast Phenomena IV. Springer Series in Chemical Physics, Vol. 38, Berlin: Springer, 1984
[34] Zhang Q F, Liu W M, Wu J L, et al. J. Appl. Phys. , 2001, 89(4): 2227
[35] 张琦锋, 刘惟敏, 吴锦雷等. 北京大学学报, 2001, 37(3): 359
[36] 张琦锋, 吴锦雷. 半导体学报, 2000, 21(12): 1183
[37] 张琦锋, 刘惟敏, 吴锦雷等. 物理学报, 2000, 49(10): 2089
[38] 张琦锋, 张耿民, 吴锦雷等. 物理学报, 2001, 50(3): 561
[39] 张琦锋, 吴锦雷. 物理学报, 2000, 49(11): 2191
[40] Zhang Q F, Liu W M, Wu J L, et al. Solid State Communications, 2002, 122: 515

第八章　纳米光电薄膜的时间响应

俗话说，“一寸光阴一寸金”. 一寸金可以从尺寸、重量等概念入手去测量它，那么一寸光阴如何测量呢?

大家知道，光的速度是最快的——每秒钟传播三十万公里(3×10^5 km)，相当于绕地球赤道七圈半. 如果一寸光阴是指光传播大约一寸距离(约 3 cm)所需的时间，那么这是一个极短的时间，它只需要 10^{-10} s. 从光脉冲持续时间来划分，微秒(10^{-6} s)、纳秒(10^{-9} s)为短脉冲光，皮秒(10^{-12} s)、飞秒(10^{-15} s)为超短脉冲光. 超短脉冲光的检测是科学技术发展必须面对的重要课题.

信息社会需要储存、处理、计算、传输大量信息，并需要高质量的快速显示，因此超高密度和超高速是信息存储器件的两大发展方向. 光脉冲的工作频率可以比电脉冲的工作频率高出三个数量级，因此用光子来代替电子作为信息的载体是发展趋势之一. 用光电脉冲转换办法来提高电脉冲的工作频率，是简单有效的办法，其关键是要有性能良好的光电脉冲转换薄膜.

目前已有良好的设备对电脉冲的波形、重复频率、载空比和脉冲功率等进行检测诊断，但光脉冲的检测诊断设备尚在发展中. 若将光脉冲转换为电脉冲，则可借用电脉冲技术来检测光脉冲，其关键是要有性能良好的光电脉冲转换薄膜.

超短脉冲光是由激光器产生的，调 Q 激光器可以把光脉冲做到纳秒数量级，锁模激光器可以把光脉冲做到皮秒、飞秒数量级. 光脉冲越短，光的能量越集中在短时间内激发出来，如果总能量不变，则每个超短激光脉冲的峰值能量就高于一般的短激光脉冲峰值能量.

利用这种超短的瞬时性质可以对物质中某些最基本的过程进行研究，其中有的过程发生在皮秒、飞秒数量级，例如液体中分子振动的自由衰减和取向起伏、固体中的声子衰变、分子间的电荷转移等过程. 因此，皮秒、飞秒脉冲及其与物质的相互作用是科学技术的一个前沿领域. 超短光脉冲在高速电子学、信息处理、等离子体的产生与诊断、精密测距、材料加工以及医学等领域中的实际应用亦受到重视.

目前超短光脉冲的发展趋势是朝着越来越短的脉冲和越来越高的功率方向努力，脉冲宽度已从皮秒领域发展到了飞秒领域. 随着锁模技术不断改进，新的锁模方法(如对碰脉冲锁模、注入锁模、两种或多种锁模技术的组合、超辐射锁模)、相干脉冲以及各种脉冲压缩技术均在迅速发展. Knox 等[1] 1985 年所做的工作——对

碰锁模的环形染料激光振荡器,就是放大器系统所产生的 40 fs 的超短光脉冲,先通过单模光纤产生自调相,然后利用一对光栅进行线性调频补偿,从而将脉冲压缩到 8 fs. 光脉冲压缩技术是利用光纤-光栅对实现的,锁模激光器输出的光脉冲,经放大后耦合到单模光纤中,并因光纤的自相位调制和正的群速色散作用而得到展宽的光谱,该脉冲形状接近一个方波,有 90%以上的能量可以受到线性频率的调制;再经过一个调整好的色散延长线-光栅对,而使 90%以上的能量集中在一个很窄的光脉冲内. Fork 等[2]于 1987 年利用碰撞脉冲锁模和脉冲压缩技术获得了短至 6 fs 的光脉冲.

半导体激光器锁模的成功使超短光脉冲在近年来获得很大进展. 对各种波长的超短光脉冲的测量与诊断需求也随之摆到重要的位置,这就需要超快时间响应的光电发射薄膜.

§8.1　光电发射的时间响应

8.1.1　光电发射时间响应的理论模型

对光电发射材料的研究内容包括提高光电灵敏度、延伸光电响应阈波长、解释光电发射材料的发射机理等. 应用已知的半导体物理概念来研究那些靠经验发展起来的实用光电阴极,其结果是提出了通常称为"三步过程"的光电发射模型[3,4]. 这个模型将光电发射过程分解为:首先,电子受激;接下来,受激电子向表面迁移或扩散;最后,电子跃过表面势垒向真空逸出. 在大多数情况下(即不考虑多光子效应时),假定电子的受激态是由于电子只吸收了一个光量子而达到的,即只考虑电子与辐射相互作用的哈密顿(Hamilton)量的一级微扰. 根据这个模型,一个优良的光电发射材料应具备如下条件:

(1) 入射光子应当尽可能多地把电子激发到固体中远在真空能级以上的能级;

(2) 受激电子应当以小的能量损失扩散到真空表面;

(3) 表面势垒应当低,以使达到真空界面的电子容易越过势垒逸入真空.

对于半导体的光电发射,三步单电子模型是成功的. 下面是处理过程:

(1) 电子受激.

假定单电子模型适用于吸收过程,并且基态与受激态间的能量差等于这个单电子能级间的能量差. 根据光量子假设,此能量差应与光子能量 $h\nu$ 相等. 对于单电子能级形成准连续分布的态,每个体积元中从初始态 i 到终态 f 的激发数为

$$n(\mathrm{i},\mathrm{f},x) = I(x)\mid M_{\mathrm{if}}\mid^2 N(\mathrm{i},x)N(\mathrm{f},x)\delta(E_{\mathrm{f}}-E_{\mathrm{i}}-h\nu), \qquad (8\text{-}1)$$

式中 x 是电子距真空表面的距离，M_{if} 是在 i 态与 f 态间电子跃迁的矩阵元，E_i 和 E_f 分别为 i 态与 f 态的能量，$N(i,x)$ 和 $N(f,x)$ 分别为 x 处的 i 态和 f 态密度，δ 函数表示能量守恒，$I(x)$ 是 x 处光强：

$$I(x) = I_0\alpha(1-R)\exp(-\alpha x), \tag{8-2}$$

I_0 为入射光强，R 为反射率，α 为吸收系数. 如果单电子态可以用布洛赫(Bloch)波函数表示，波矢 $\boldsymbol{k}$ 将是表征每个态的量子数，当 $\boldsymbol{k}_i=\boldsymbol{k}_f$ 时动量守恒，称为垂直跃迁或直接跃迁. 如果动量不守恒，即 $\boldsymbol{k}_i \neq \boldsymbol{k}_f$，则称为间接跃迁[5].

(2) 受激电子向半导体表面迁移.

电子从受激地点向表面迁移是一个复杂的能量弛豫过程，在到达表面前，它因与晶格及其他电子或杂质缺陷等碰撞而损失能量，而且能量可能损失到真空能级 E_0 以下. 因此，受激电子到达表面并且具备足以逸出的能量的概率 $P_1(E_f,E_0,x)$ 往往小于 1，一般可粗略地近似为：

$$P_1(E_f,E_0,x) = \exp(-x/L)/L(E_f,E_0), \tag{8-3}$$

式中 L 是电子逃逸深度.

(3) 跃过势垒逸入真空.

若到达表面的电子的能量 E 小于 E_0，跃过势垒逸入真空的概率等于零；若 E 大于 E_0，则电子跃过势垒逸入真空. 因此，对这个过程的概率 $P_2(E)$ 最简单的假设是

$$P_2(E) = \begin{cases} 1, & E > E_0, \\ 0, & E < E_0. \end{cases} \tag{8-4}$$

这意味着，当 $E>E_0$ 时，光电发射概率就等于前一过程的 P_1.

描述时间响应特性的方法主要有以下几种：

(1) 弛豫时间. 电子响应落后于入射光信号的现象叫做弛豫，包括上升弛豫(或起始弛豫)和衰减弛豫.

(2) 幅频特性，即对振幅相同、频率不同的入射信号的响应.

(3) 时间调制传递函数(time modulation transfer function，简称 TMTF)[6].

(4) 时间传递扩展(time transfer spreading，简称 TTS)，即对脉冲宽度可忽略的入射光脉冲的时间响应，可用光电时间分布曲线的半高宽(full-width at half maximum，简称 FWHM)表示[7].

(5) 峰值响应时间(t_m)，即 TTS 概念中时间分布曲线的峰值所对应的时间.

1965 年，J. J. Scheer 与 J. Van Laar[8] 发表了题为《GaAs-Cs：一种新型光电发射材料》的论文，为光电发射材料领域引进了一类新型光电发射体——负电子亲和势光电发射体. 这类材料具有量子效率高、电子能量分布集中、角分布集中、扩展长波阈的潜力大等优点，加之理论模型上的新颖概念，在这一领域引起了深刻的变

化.其基本的能带结构是内部界面和表面能带弯曲,使真空能级位于内部材料的导带底能级以下,电子迁移的主要类型为冷电子少数载流子扩散型,而不是一般光电阴极的过热电子型. 1973 年,Bell[6] 在扩散模型基础上计算了Ⅲ-Ⅴ族半导体光电阴极的时间调制传递函数,得出一个典型的 GaAs 负电子亲和势光电阴极时间响应是 800 ps. 后来,人们对光电阴极的时间特性在皮秒数量级上进行了实验研究. Phillips 等[9]用同步扫描条纹相机对 GaAs 透射式光电阴极的时间响应进行了实验,他们对三个不同的 GaAs 光电阴极作了时间响应条纹记录,其时间响应有很大不同,其中最快的是 8 ps,最慢的是 71 ps. 同时他们还发现时间响应与光电灵敏度有一定关系,响应最快的阴极对应着较低的灵敏度.

侯洵等[10]研究 GaAs 负电子亲和势光电阴极的时间响应特性. 他们采用蒙特卡罗(Monte Carlo)方法用计算机模拟三维空间的电子传输,计算了不同厚度的 GaAs 光电阴极对 650 nm 波长超短光脉冲的 TTS. 通过分别对厚度为 50 nm, 100 nm, 200 nm, 500 nm, 1 μm 和 2 μm 的光电阴极进行计算,得到 TTS 值依次是 6.3 ps, 12 ps, 26 ps, 61 ps, 120 ps 和 262 ps. 基于数值计算,他们得出阴极厚度 A_t 与 TTS 值(ΔT)有如下近似的线性关系:

$$\Delta T \approx 0.12 A_t, \tag{8-5}$$

式中 ΔT 和 A_t 的单位分别为 ps 和 nm. 此外,他们解释了 Bell 和 Phillips 的结果差异在于阴极厚度的不同,同时肯定了两者的研究结果. 式(8-5)说明光电子热化过程相对扩散过程所用的时间可以忽略,主要的 TTS 来自扩散过程,因此表现出 ΔT 关于 A_t 的线性关系. 但式(8-5)在阴极厚度变得很薄(小于 50 nm)时就不再成立了.

复合介质薄膜的光电时间响应特性关系到这类薄膜在超短光脉冲检测中的应用范围,但由于受到光脉冲源的限定,从实验上测定时间响应也就受到了限定. 不过,仍可以先从理论上计算不同条件下的时间响应. 我们讨论后两种描述时间响应特性的方法(TTS 和 t_m),因为它们较为直观. 考虑到 Ag-Cs_2O 光电阴极发射机理的研究较为深入,能带结构参数较为完备,我们将以 Ag-Cs_2O 纳米粒子薄膜为例,分析这类复合介质薄膜光电发射时间响应.

8.1.2 对 Ag-Cs_2O 光电薄膜时间响应分析的设定

对 Ag-Cs_2O 光电薄膜的时间响应分析,我们作以下设定:

(1) 刚受光激发的电子初始能量等于入射光子能量 $h\nu$,且初始能量的时间分布为 δ 函数.

(2) 在所考虑的长波光子能量范围内,Ag 纳米粒子是主要的光电子源;忽略 Cs_2O 半导体层中的光电激发.

(3) Ag 纳米粒子大小都相等，且均匀分布于 Cs_2O 半导体层中.

(4) 在 Cs_2O 半导体层中光电子能量损失机制主要是电子与光学声子的作用，电子-光学声子碰撞的平均自由程 L_{ph} 与电子能量无关，且每次碰撞损失的平均能量为 E_{ph}；忽略电子与声学波的散射、与杂质的散射及其再次与 Ag 纳米粒子的作用.

8.1.3 金属纳米粒子中光电子的传输时间

从 Ag-Cs_2O 薄膜的结构研究可知[11]，它是由很多 Ag 纳米粒子和少量 Ag 大颗粒埋藏于寄主媒质 Cs_2O 中构成的. 由于重点讨论光电阴极薄膜的长波响应，而 Ag 大颗粒的存在只对短波响应有贡献，对长波响应贡献很小，因此可以忽略 Ag 大颗粒的作用. Ag 纳米粒子的大小分布与制备工艺有关，为讨论方便，假设纳米粒子大小都是一样的(即所谓的等效粒子)，且呈球形. 由 Ag-Cs_2O 能级图(参见图 4-8)可知，纳米粒子周围有一等效势垒高度 E_τ，只要光电子能量高于 E_τ，这些光电子就可能进入其周围的 Cs_2O 半导体层，并从表面逸出.

图 4-8 中，E_c 和 E_v 分别为 Cs_2O 半导体导带底能级和价带顶能级，E_F 为费米能级($E_F = 5.51$ eV)，E_0 为真空能级. 光电逸出功取决于 $E_\tau - E_F = 1.06$ eV，热逸出功取决于 $E_0 - E_F = 0.83$ eV，且表面势垒 $E_A = E_0 - E_c = 0.4$ eV，因此 $E_\tau - E_0 = 0.23$ eV，$E_c - E_F = 0.43$ eV.

从固体理论可知，金属纳米粒子的零频电导率 σ_0 为

$$\sigma_0 = e^2 N_e L / m V_F, \tag{8-6}$$

式中 e 为电子的电量，N_e 为金属纳米粒子单位体积内的价电子数，L 为电子平均自由程，m 为电子的质量，V_F 为处于费米能级时电子的速度. 由米氏(Mie)[12] 和 Doyle[13] 的理论，定义纳米粒子光吸收半极大时的吸收角频率带宽为

$$\Delta\omega_{1/2} = e^2 N_e / m\sigma_0, \tag{8-7}$$

由式(8-6)和(8-7)可导出

$$\Delta\omega_{1/2} = V_F / L. \tag{8-8}$$

当 $(h/2\pi)\Delta\omega_{1/2} = 0.6$ eV 时，理论值与实际值符合得相当好. 对于 Ag 纳米粒子，当温度为 273 K 时，$V_F = 1.4\times10^8$ cm/s，由式(8-8)可以计算出 $L = 1.54$ nm，这远小于 Ag 块体金属的电子平均自由程 57 nm，这是因为自由电子受到纳米粒子本身尺度的限制. 进一步的理论讨论可以证明，L 应当等于粒子半径 r，因此等效的粒子尺度取为 3.1 nm，它含有原子数约 900 个. 这样，可以估算出光电子在 Ag 纳米粒子中平均的传输时间 $\bar{t}_0$：

$$\bar{t}_0 = \frac{L}{V_F} = \frac{1.54\ \text{nm}}{1.4\times10^8\ \text{cm/s}} = 1.1\ \text{fs}. \tag{8-9}$$

由于光电子的能量一般要高于费米能级，实际传输时间可能比 $\bar{t}_0$ 还要短些，可见

光电子在金属纳米粒子中传输的时间是极短的.

8.1.4 光电子穿过 Cs_2O 层到达表面逸出

光电子穿过半导体层时会发生各种碰撞,包括弹性碰撞和非弹性碰撞.弹性碰撞只改变内光电子的运动方向,但不改变其运动能量;而非弹性碰撞使还处于内光电子状态的那些电子丢失或增加一些能量,例如可以通过与晶格的碰撞而交换一个声子的能量.这样,能量稍高的光电子的数目将减少,而稍低能量的光电子数目将增多,这种现象称为热化现象.计算光电子的渡越时间时,必须考虑这种电子的热化过程.除了晶格振动对电子的影响之外,杂质原子的存在也对光电子运动状态产生影响.对 Cs_2O 半导体,施主杂质的电离需要约 0.43 eV 的能量,在常温下热振动能量远小于这一能量,因此在常温下施主杂质大部分不电离.

由于 Ag 纳米粒子在 Cs_2O 半导体中大量存在(体积分数达 40%),并且 Ag 纳米粒子周围存在能带弯曲区,在这一区域中杂质能级在费米能级之上,杂质基本上完全电离,因此常温下未电离杂质所占的体积分数并不高.又由于电离杂质对光电子的散射作用可认为是弹性碰撞散射,对光电子的运动能量并无影响,所以在我们所关心的时间响应分析中,为简化问题,可以不考虑杂质电离对光电子的影响.

电子在晶体中被格波散射可以看做是电子与声子的碰撞,每次碰撞交换的能量 ΔE 就是声子的能量 $h\nu_L$[14],即

$$\Delta E = h\nu_L, \tag{8-10}$$

式中 ν_L 是声学波频率.对长声学波来说,

$$\Delta E = 2mV^2\left(\frac{u}{V}\right)\sin\frac{\theta}{2}, \tag{8-11}$$

式中 u 为声子速度,V 为电子速度,θ 为散射角.对长声学波,u 很小,u/V 是一个极小的量,从而 $\Delta E \approx 0$,可认为是弹性碰撞.对光学波来说,声子能量较大,散射前后电子能量有较大的改变,可认为是非弹性碰撞.

当温度为 T,则能量为 $h\nu_L$ 的声子平均数 n_a 为[15]

$$n_a = \frac{1}{\exp(h\nu_L/kT) - 1}. \tag{8-12}$$

由于每次碰撞散射时电子吸收一个光学声子的概率正比于 n_a,而电子释放一个光学声子的概率正比于 n_a+1,则每次散射吸收能量的概率 P_G 和释放能量的概率 P_L 分别为

$$P_G = \frac{n_a}{2n_a+1}, \tag{8-13}$$

$$P_L = \frac{n_a + 1}{2n_a + 1}. \tag{8-14}$$

可见声子能量越大，n_a 越小，而电子释放这一能量的概率却越大. 每次碰撞的平均能量损失为

$$E_{ph} = (P_L - P_G)h\nu_L = \frac{h\nu_L}{2n_a + 1}. \tag{8-15}$$

对所有声子模式求平均，可以得出更一般的散射电子每次碰撞平均能量损失[16]

$$E_{ph} = \langle \frac{(h/2\pi)\omega_{ph}}{2n_{ph}(\omega) + 1} \rangle, \tag{8-16}$$

式中 $h\omega_{ph}$ 和 $n_{ph}(\omega)$ 分别为声子能量和声子数，符号“$\langle \cdot \rangle$”表示求平均.

8.1.5 光电子时间传递扩展

设 $t=0$ 时刻，在 Ag 纳米粒子中同时激发出能量为 $h\nu$ 的光电子，按等效粒子的假设和计算，在经过 $\bar{t}_0$ 之后认为光电子都进入 Cs_2O 半导体层中；薄膜各处的光电子数目正比于光吸收强度；设在粒子内被激发的光电子原来具有的动能近似等于费米面能量 E_F. 进入半导体后具有速度为 V_s 的光电子动能可以写成

$$\frac{1}{2}mV_s^2 = h\nu - (E_c - E_F), \tag{8-17}$$

其中 E_c 为 Cs_2O 半导体导带能级. 因为每次与声子碰撞损失的平均能量为 E_{ph}，则经过 i 次碰撞后，电子的动能变为

$$E_{si} = \frac{1}{2}mV_{si}^2 = \frac{1}{2}mV_s^2 - iE_{ph}, \tag{8-18}$$

式中 V_{si} 为经过 i 次碰撞后的电子速度. 前面已假设电子平均自由程可取为电子-光学声子碰撞平均自由程 L_{ph}，则经过 i 次碰撞的电子平均花费的时间 t_{si} 可表示为

$$t_{si} = \sum_{i=0}^{i} \frac{L_{ph}}{V_{si}} = \sum_{i=0}^{i} \frac{L_{ph}}{\sqrt{2[h\nu - (E_c - E_F) - iE_{ph}]/m}}. \tag{8-19}$$

当电子到达真空势垒处时，只有动能 $E_{si} > E_0$ 的那些电子才能越过势垒逸入真空，因此存在一个最大的整数 n（n 称为最大热化次数），使得所有小于或等于 n 的整数 i 满足 $E_{si} > E_0$，而对 $i > n$ 的整数，$E_{si} < E_0$，光电子不能发射出去. 这里，E_0 是相对 E_c 的取值. 由此可以得到光电子的 TTS 上限为

$$\text{TTS} \leqslant \sum_{i=1}^{n} \frac{L_{ph}}{\sqrt{2[h\nu - (E_c - E_F) - iE_{ph}]/m}}. \tag{8-20}$$

最可几热化次数 N_m（即与光学声子碰撞次数）为

$$N_m = n - \mathrm{int}\left(\frac{E_m}{E_{ph}} + 0.5\right), \tag{8-21}$$

式中 E_m 为能量分布曲线的峰值，这里 int(·)表示对其中的值取整数. 这样，峰值响应时间 t_m 可以表达为

$$t_m = \sum_{i=0}^{N_m} \frac{L_{ph}}{\sqrt{2[h\nu - (E_c - E_F) - iE_{ph}]/m}} + \bar{t}_0. \tag{8-22}$$

8.1.6　入射光波长(光子能量)对时间响应的影响

利用式(8-20)和(8-22)，郭翎健等[17,18]对 Ag-Cs_2O 薄膜的 TTS 和 t_m 进行计算，下面分别按影响光电发射薄膜时间响应特性的因素进行讨论.

计算中，取$t=1.1$ fs，$E_{ph}=0.06$ eV，$L_{ph}=5$ nm，$m=9.1\times10^{-28}$ g，薄膜厚度 $D=50$ nm，Cs_2O 半导体的表面势垒 $E_A=0.4$ eV，$E_c-E_F=0.43$ eV，n 取为光电子最大热化次数(若$\sqrt{n}L_{ph}>D$，则取 $n=\frac{D^2}{D_{ph}^2}$)，N_m 根据 n 的取值适当选取.

表 8-1 列出了不同光子能量下 TTS 和 t_m 计算值，图 8-1 给出了相应的关系曲线. 由表 8-1 可以看出，虽然式(8-20)或(8-22)中 TTS 或 t_m 的单项会因 $h\nu$ 增大而减少，但 $h\nu$ 的增大使求和式中的 n 或 N_m 取值增加得更多，造成多项之和的总的 TTS 或 t_m 增加. 这个结果从物理意义上解释就是当光子能量 $h\nu$ 增大，激发的光电子能量也增大，虽然每次光电子与声子碰撞会导致运行时间的减少，但由于碰撞次数增加，造成整体的传输时间增加，所以结果是光电子的发射时间响应随入射光子能量的增大而增加.

表 8-1　入射光能量对时间响应(TTS，t_m)的影响($E_A=0.4$ eV)

$h\nu$/eV	λ/μm	n	TTS/fs	N_m	t_m/fs
1.1	1.13	4	47	3	46
1.3	0.95	7	75	6	73
1.5	0.83	11	113	9	97
1.7	0.73	14	135	11	107
1.9	0.65	17	155	14	128
2.1	0.59	21	187	17	146
2.3	0.54	24	203	20	164
2.5	0.50	27	219	23	180
2.7	0.46	31	247	27	206
2.9	0.43	34	261	30	221
3.1	0.40	37	274	33	234

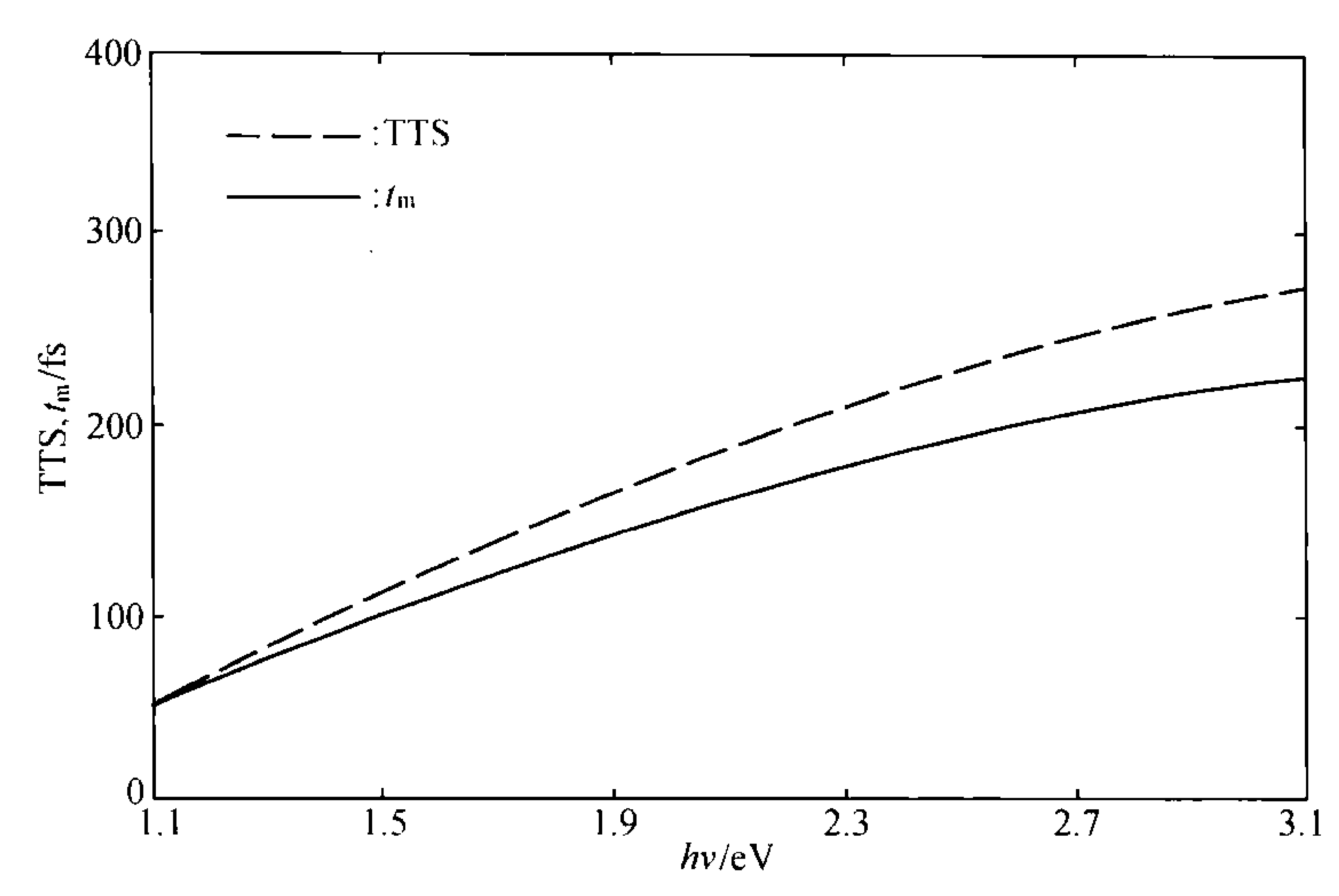


图 8-1 入射光能量对时间响应(TTS, t_m)影响的关系曲线(理论计算值)

8.1.7 表面势垒对时间响应的影响

从上一小节的讨论可知,表面势垒 $E_A = E_0 - E_c$ 直接影响最大热化次数 n. 如果其他条件不变,当表面势垒下降后,虽然光谱灵敏度或量子产额会增大,但最大热化次数也会增大,从而时间响应特性会变差(即响应时间增加).

继表 8-1 给出 $E_A = 0.4$ eV 情况下的时间响应数值后,表 8-2 和表 8-3 又给出了 E_A 分别为 0.3 eV 和 0.2 eV 情况下的时间响应数值(计算中其他参数同 8.1.6 小节). 图 8-2 给出了势垒高度 E_A 分别为 0.2 eV, 0.3 eV 和 0.4 eV 三种情况下的 TTS 曲线. 对同一入射波长来说,表面势垒越低,TTS 和 t_m 越大.

表 8-2 当 $E_A = 0.2$ eV 时入射光能量对时间响应的影响

$h\nu$/eV	λ/μm	n	TTS /fs	N_m	t_m/fs
1.1	1.13	7	93	6	87
1.3	0.95	11	138	9	114
1.5	0.83	14	161	11	122
1.7	0.73	17	181	14	144
1.9	0.65	21	218	17	163
2.1	0.59	24	234	20	181
2.3	0.54	27	249	23	198
2.5	0.50	31	282	27	226
2.7	0.46	34	295	30	241
2.9	0.43	37	307	33	255
3.1	0.40	41	337	36	268

表 8-3　当 $E_A=0.3$ eV 时入射光能量对时间响应的影响

$h\nu$/eV	λ/μm	n	TTS /fs	N_m	t_m/fs
1.1	1.13	6	76	5	72
1.3	0.95	9	104	7	85
1.5	0.83	12	128	10	109
1.7	0.73	16	164	13	131
1.9	0.65	19	183	16	150
2.1	0.59	22	201	19	169
2.3	0.54	26	232	22	186
2.5	0.50	29	247	25	202
2.7	0.46	32	262	28	217
2.9	0.43	36	290	31	231
3.1	0.40	39	303	34	245

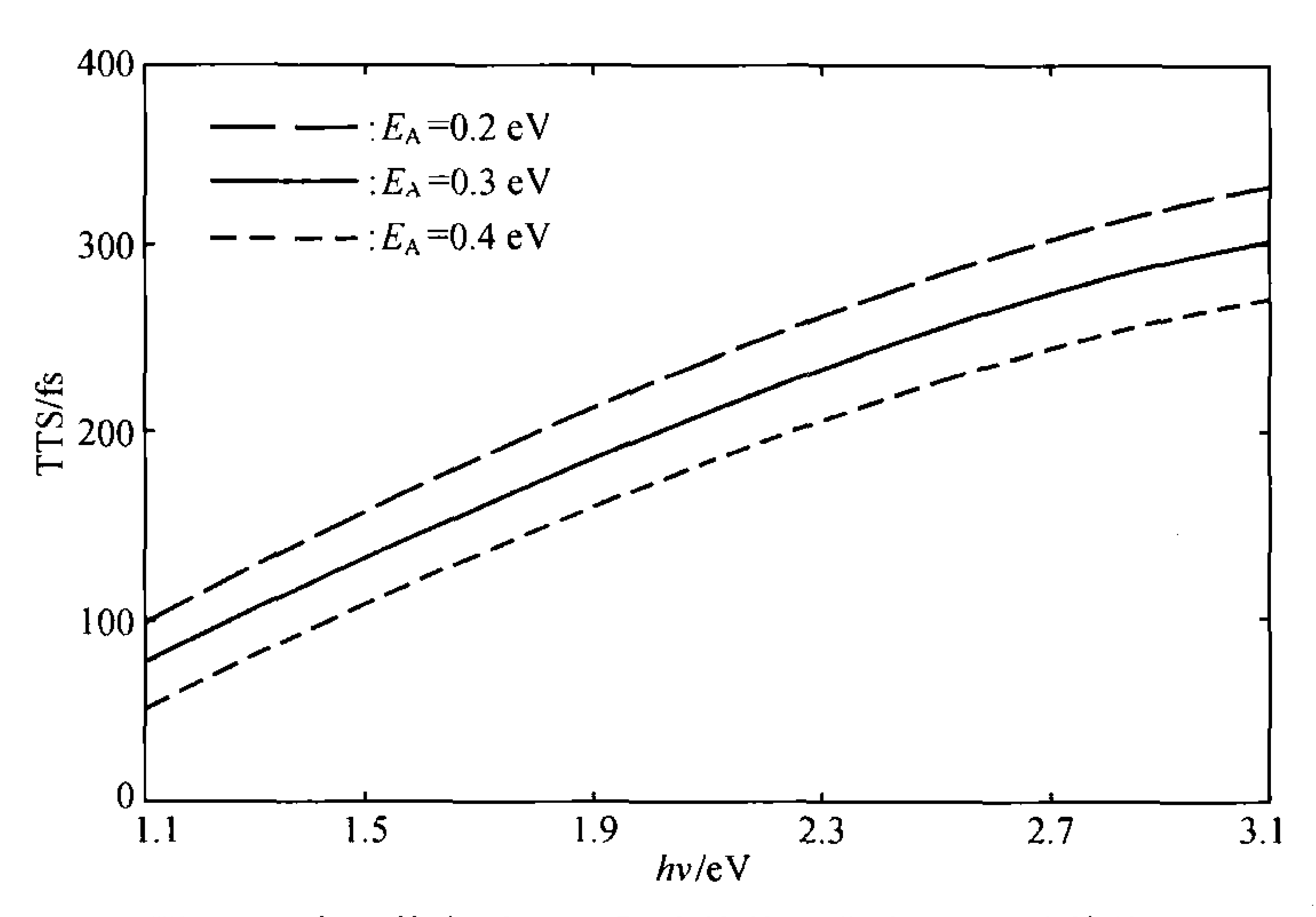


图 8-2　表面势垒对 TTS 影响的关系曲线(理论计算值)

8.1.8　薄膜厚度对时间响应的影响

当热化长度 $L_T=\sqrt{n}L_{ph}$ 小于厚度 D 时，薄膜厚度对时间响应特性的影响是不显著的. 但如果光子能量很大，或薄膜厚度很薄，使得 $L_T>D$，则响应时间就要受薄膜厚度的影响，即由薄膜厚度减小所决定的热化次数代替了原来的最大热化次数，使响应时间减小.

计算表明，对厚度为 50 nm 的薄膜(见表 8-1)，在所讨论的入射光能量范围 1.1～

3.1 eV 都满足 $L_T > D$. 而对 30 nm 的薄膜厚度，当能量 $h\nu \geqslant 3.06$ eV 时，则 n 的最大值为 36，TTS 曲线出现拐点，这是由 $(D/L_{ph})^2$ 决定的. 当厚度为 20 nm 时，从 $h\nu = 1.86$ eV 开始，厚度因素明显影响响应时间，响应时间减小. 计算数值列于表 8-4 和表 8-5 中（计算中除 D 外，其余参数均同 8.1.6 小节）. 图 8-3 给出了上述结果.

表 8-4 当 $D=30$ nm 时对时间响应（TTS，t_m）的影响

$h\nu$/eV	λ/μm	n	TTS/fs	N_m	t_m/fs
1.1	1.13	4	47	3	46
1.3	0.95	7	75	6	73
1.5	0.83	11	113	9	97
1.7	0.73	14	135	11	107
1.9	0.65	17	155	14	128
2.1	0.59	21	187	17	146
2.3	0.54	24	203	20	164
2.5	0.50	27	219	23	180
2.7	0.46	31	247	27	206
2.9	0.43	34	261	30	221
3.0*	0.41	36	275	32	233
3.1	0.40	36	262	32	224

* 出现拐点.

表 8-5 当 $D=20$ nm 时对时间响应（TTS，t_m）的影响

$h\nu$/eV	λ/μm	n	TTS/fs	N_m	t_m/fs
1.1	1.13	4	47	3	46
1.3	0.95	7	75	6	73
1.5	0.83	11	113	9	97
1.7	0.73	14	135	11	107
1.8*	0.69	16	153	13	123
1.9	0.65	16	143	13	117
2.1	0.59	16	128	13	107
2.3	0.54	16	118	13	99
2.5	0.50	16	109	13	93
2.7	0.46	16	103	13	88
2.9	0.43	16	97	13	83
3.1	0.40	16	92	13	80

* 出现拐点.

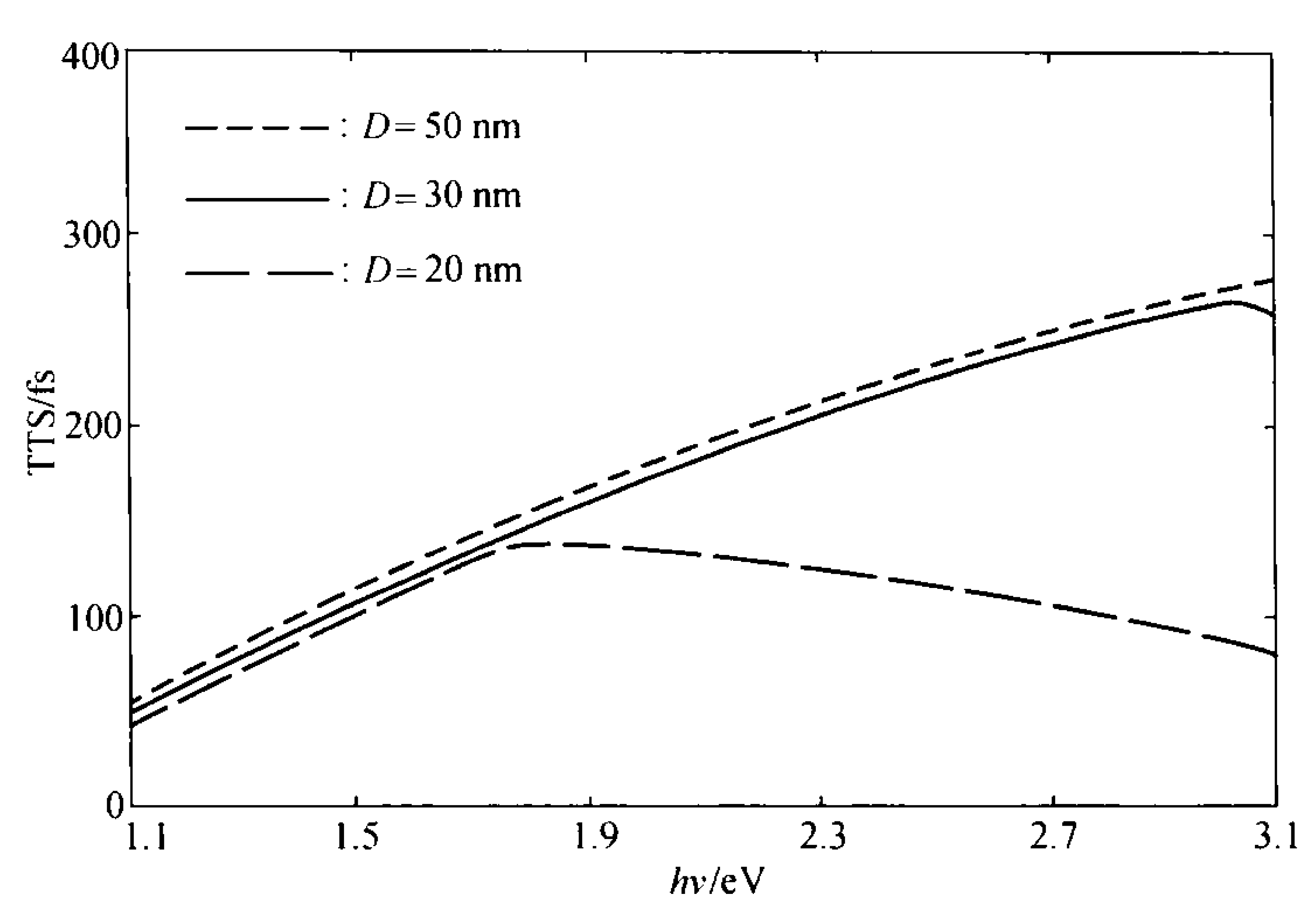


图 8-3 薄膜厚度对 TTS 影响的关系曲线(理论计算值)

从以上几节的讨论可以得出以下规则：

(1) 金属纳米粒子中的电子受到光激发后，光电子在纳米粒子本身中的平均传输时间是极短的(只有几飞秒)，在光电子穿越薄膜总的时间响应中可以被忽略.

(2) 纳米粒子薄膜中的光电发射时间响应随入射光子能量的增大而增加. Ag-Cs_2O 薄膜在波长 1.06 μm 近红外光作用下，如果表面势垒 $E_A=E_0-E_c=0.4$ eV，且薄膜厚度为 50 nm 时，光电子从 Ag 纳米粒子穿过 Cs_2O 层跃迁到真空的时间响应约 50 fs. 这个时间响应比Ⅲ-Ⅴ族光电发射薄膜快了约三个数量级，Ag-Cs_2O 薄膜是目前光电发射薄膜中时间响应最快的材料，因此金属纳米粒子-半导体复合介质光电发射薄膜具有很好的应用价值.

(3) 薄膜表面势垒的下降虽然有利于光电发射量子效率的提高，但光电子的时间响应会变差. Ag-Cs_2O 薄膜的表面势垒如果下降 0.1 eV，那么光电子时间响应将增加约 20 fs.

(4) 薄膜厚度减小，会使光电子时间响应变快. 在能量较小的红光范围的光子作用下，时间响应受薄膜厚度的影响不大，但随着光子能量增大，时间响应受厚度的影响越来越显著.

§8.2 光学瞬态时间响应

利用超短激光脉冲诱导出样品中的非平衡态载流子，通过测量样品瞬态光谱的变化，这是近年来发展起来的一种研究样品中非平衡态电子弛豫的新技术[19].

样品的瞬态光谱变化反映了费米面附近电子能带的结构信息，而非平衡态载流子的弛豫过程主要受电子-声子相互作用的影响. 关于纯金属薄膜中热电子的瞬态弛豫现象，人们已经进行过一些研究. Schoenlein 等[20]报道了纯 Au 薄膜的瞬态反射率随延迟时间的变化；Eesley[21]和 Elasayed-Ail 等[22]则分别通过对纯 Cu 薄膜反射率和透过率瞬态变化的测量研究了 Cu 膜中热电子的瞬态弛豫；Allen[23]提出了对这些问题的理论分析. 人们普遍认为，电子被超短激光脉冲加热到高于晶格温度时，通过电子-声子相互作用，电子温度与晶格温度在较快时间内达到一局部的平衡，然后由热传导决定的一个较慢的弛豫过程使该局部区域同周围达到温度一致.

8.2.1 光学瞬态过程的泵浦-探测技术

在利用超快激光脉冲作用引起样品瞬态光学透过率随时间变化的测量中，使用了飞秒脉冲激光器、泵浦-探测(pump-probe)技术、计算机控制的光学延迟线、锁定放大器及数据采集系统[24]等设备，实验原理图如图 8-4 所示.

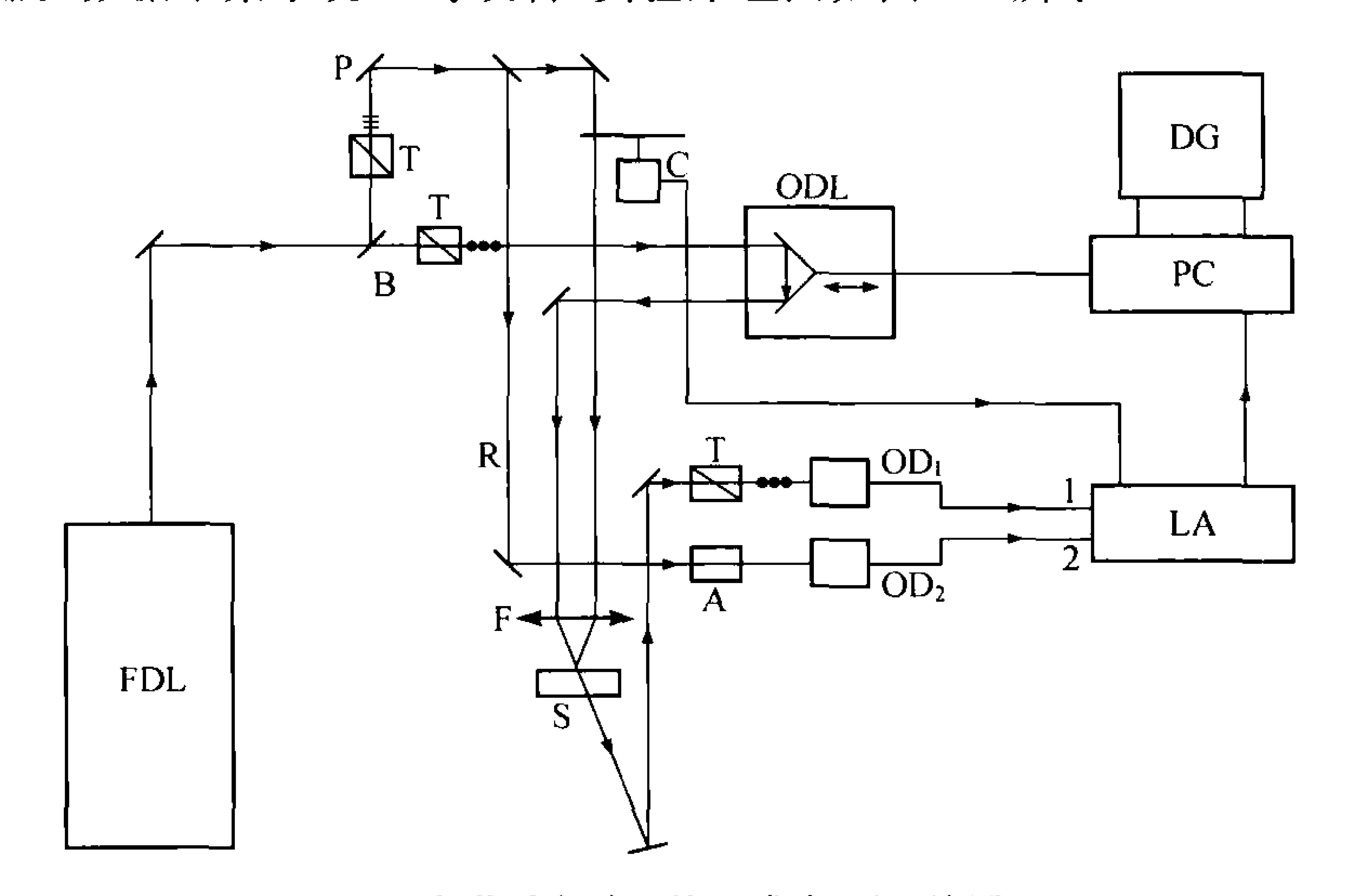


图 8-4 光学瞬态过程的泵浦-探测系统原理图

FDL：飞秒激光器；ODL：光学延迟线；PC：计算机；LA：锁定放大器；OD：光电二极管；DG：数据采集系统；P：泵浦激光束；B：探测激光束；R：弱参考信号；C：斩波器；T：偏振片；A：衰减器；F：聚焦透镜；S：样品

以连续锁模 Nd：YAG 激光器的二次谐波同步泵浦飞秒染料激光器(FDL)作为超短脉冲光源，波长为 647 nm，脉冲半高峰宽为 150 fs，重复频率为 76 MHz. 将该超短脉冲光分为泵浦束(P)和探测束(B)两束，光强比为 7：1，通过偏振片(T)使其极化方向互相垂直. 频率为 2770 Hz 的斩波器(C)将泵浦束斩

波，探测束中加入由计算机(PC)控制的可变光学延迟线(ODL). 通过焦距 $f=10$ cm 的透镜(F)将两束光会聚到样品(S)的同一点上，光斑直径为 20 μm. 使透射光通过偏振片(T)以滤去泵浦光成分，然后被光电二极管(OD_1)接收，进入锁定放大器(LA)的 1 通道. 为消除激光脉冲能量涨落对测量的影响，从斩波前的泵浦束中分出一个弱参考信号(R)，被另一光电二极管(OD_2)接收，进入锁定放大器的 2 通道. 通过可变衰减器(A)调整该束强度，从通道 1 中的信号扣除通道 2 中的信号，得到一个信噪比较好信号，通过 A/D 转换卡存入计算机，即由数据采集系统(DG)采集并记录. 利用计算机控制、调节光学延迟线，并采集记录透射光变化数据，就可得到探测束透射信号随延迟时间的变化曲线，即样品的光学瞬态响应曲线.

在样品处泵浦光单脉冲能量为 0.5 nJ. 在激光照射之后，用透射电子显微镜(TEM)再次观察样品的结构，没有发现薄膜样品在激光照射前后结构上有什么差别，这说明 0.5 nJ 的单脉冲能量激光没有对薄膜样品造成结构上的破坏.

8.2.2 金属纳米粒子-半导体薄膜的光学瞬态时间响应

我们分别测试了金属 Ag，Au 和 Cu 纳米粒子埋藏于 BaO 半导体介质所构成的薄膜的光学瞬态时间响应. Ag-BaO 薄膜的形貌像见前几章的介绍. 图 8-5 和图 8-6 分别为两种样品铜钡氧(Cu-BaO)和金钡氧(Au-BaO)薄膜的 TEM 形貌像. 可以发现，薄膜中金属是以纳米粒子形式和形成迷津结构的形式存在的，金属周围充满了介质.

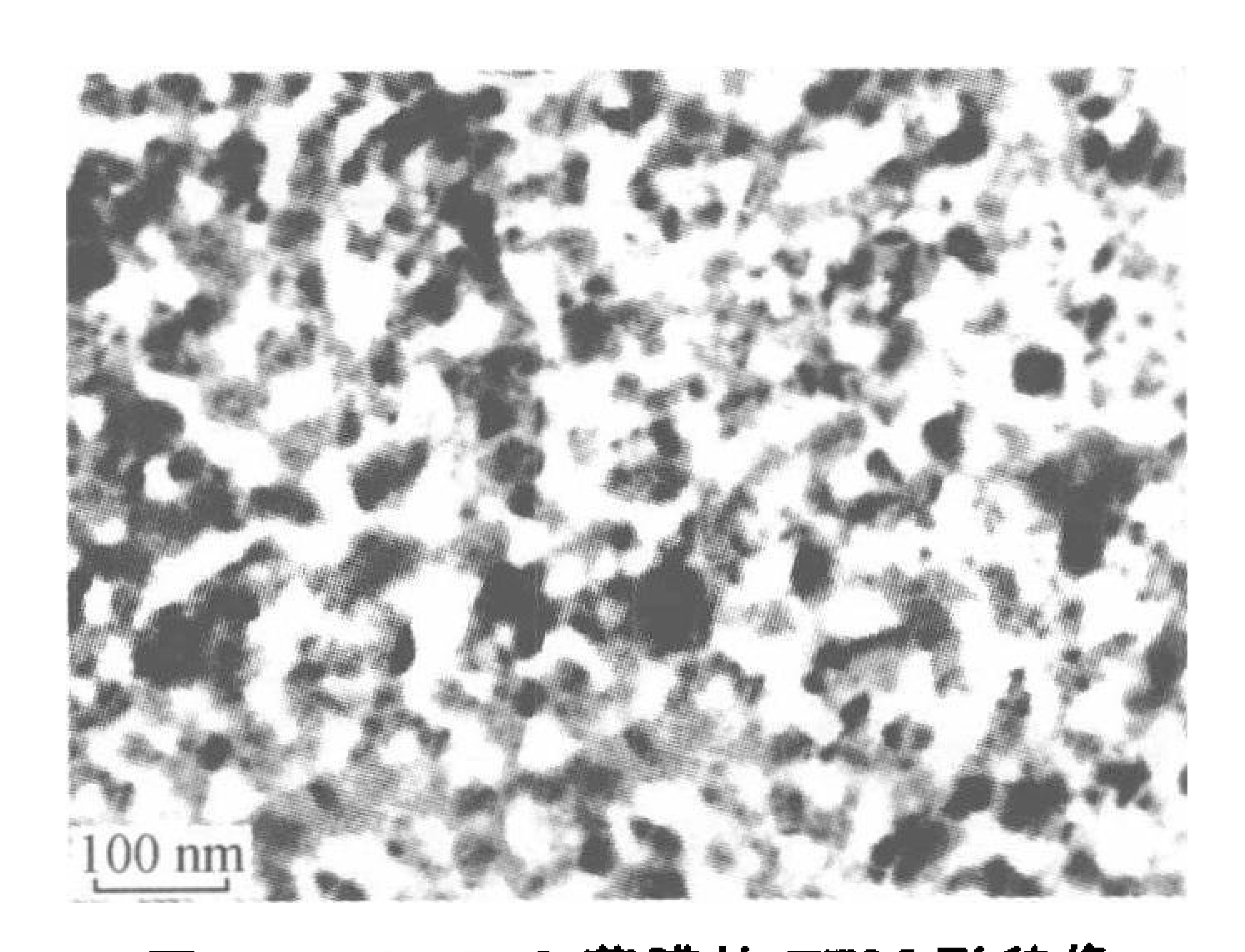


图 8-5 Cu-BaO 薄膜的 TEM 形貌像

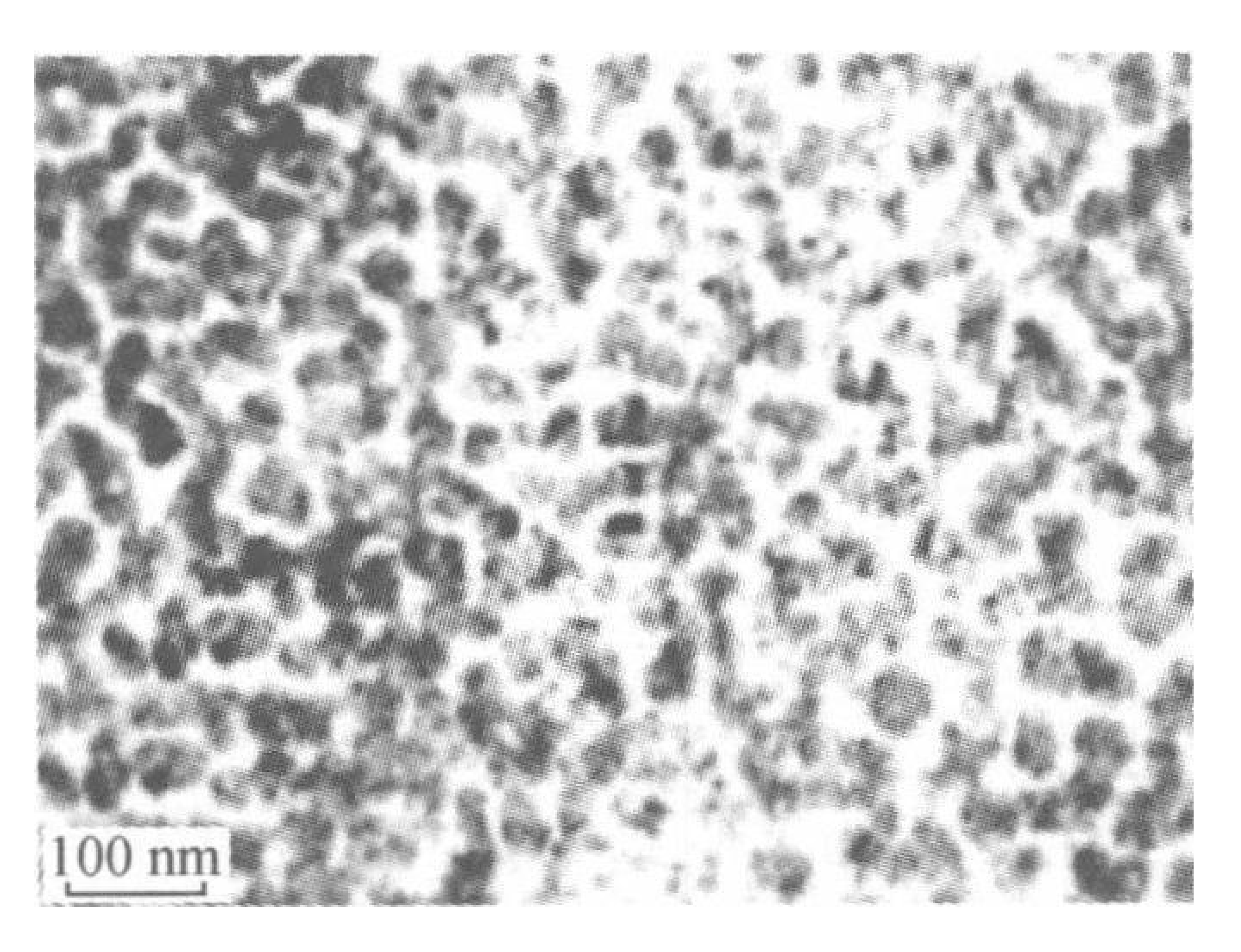


图 8-6 Au-BaO 薄膜的 TEM 形貌像

测量由飞秒光脉冲引起的这三种薄膜光透过率随探测光相对于泵浦光的延迟时间的变化，结果分别如图 8-7～图 8-9 所示.

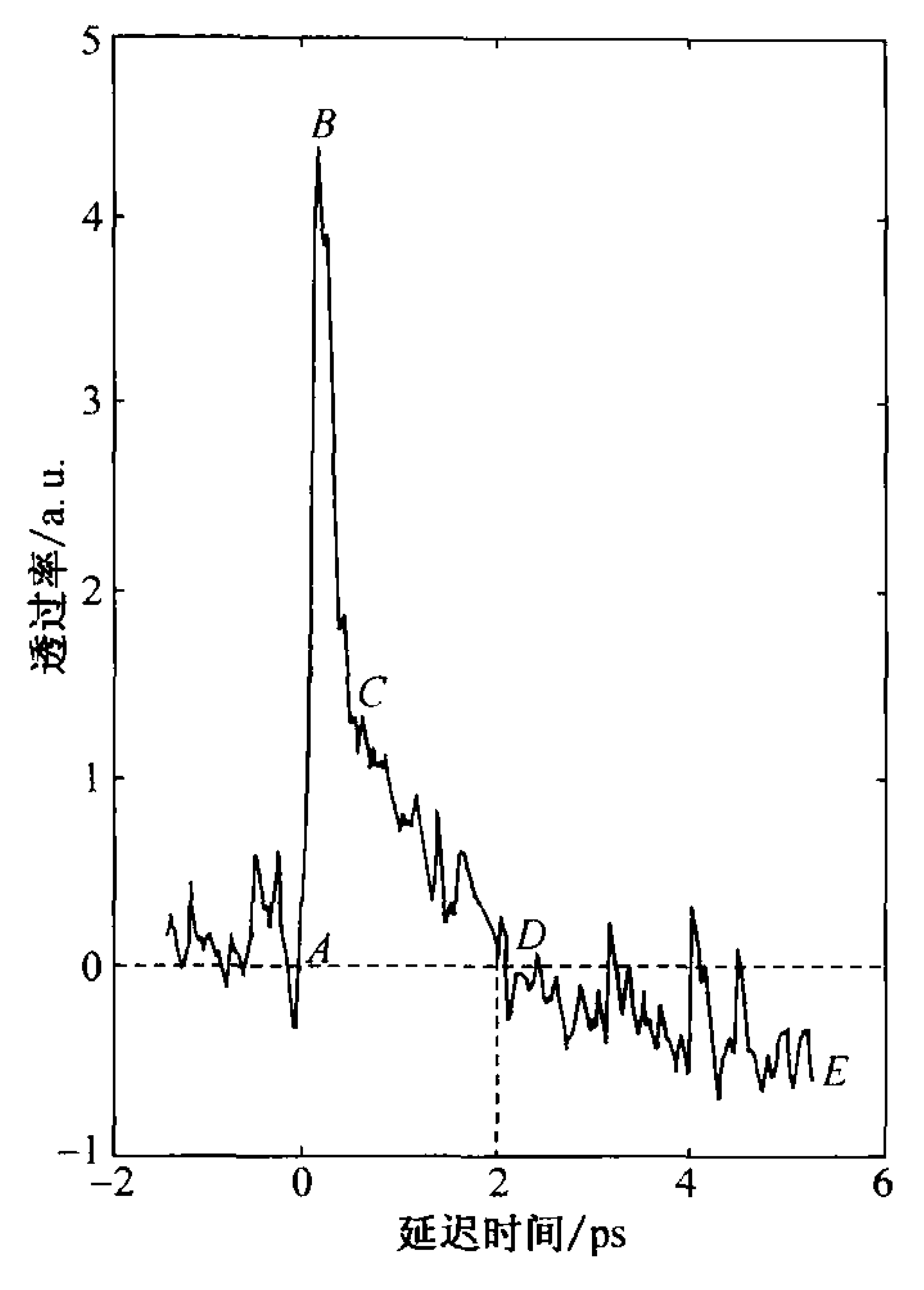


图 8-7 Ag-BaO 薄膜的飞秒瞬态光透过率随时间的变化曲线

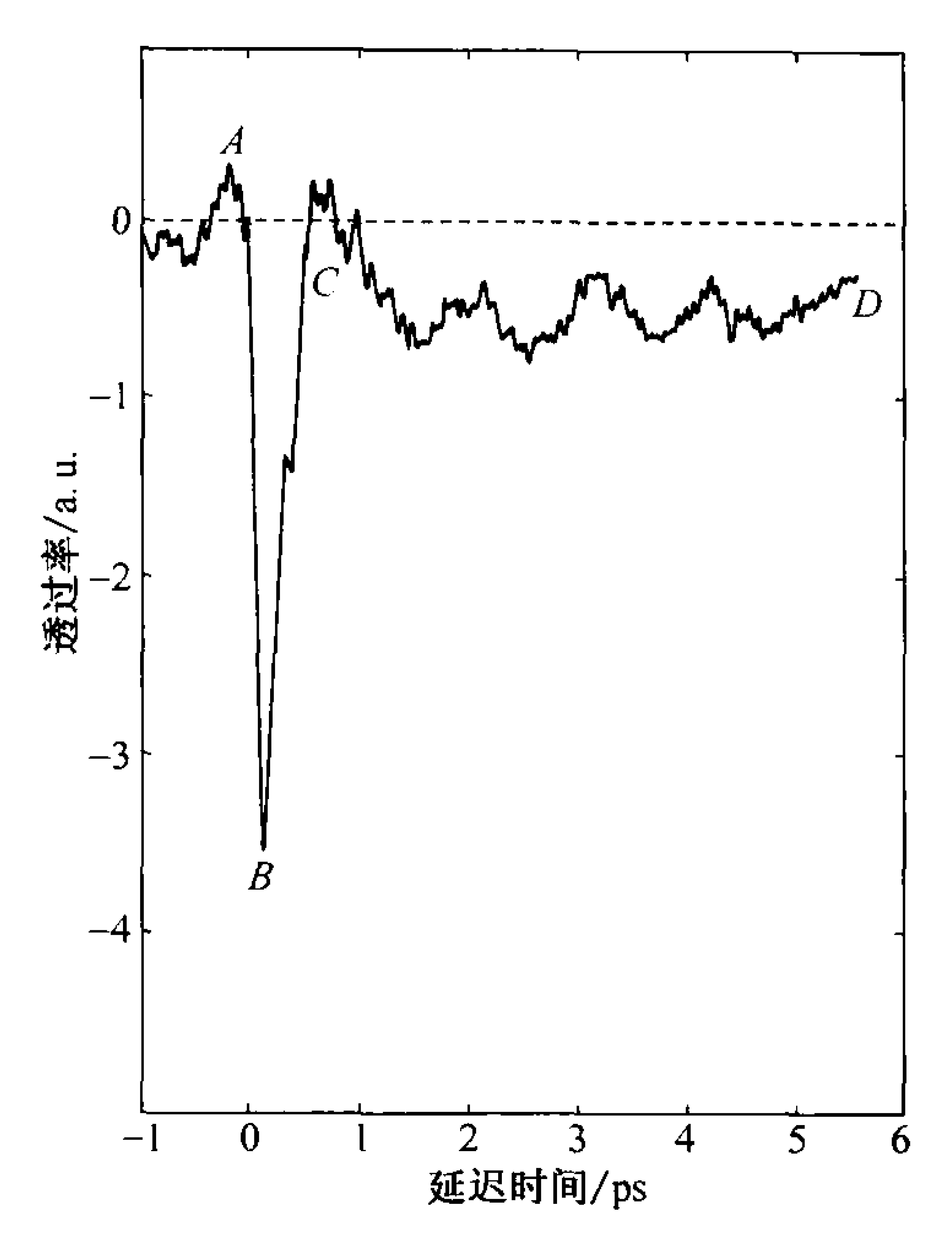


图 8-8 Cu-BaO 薄膜的飞秒瞬态光透过率随时间的变化曲线

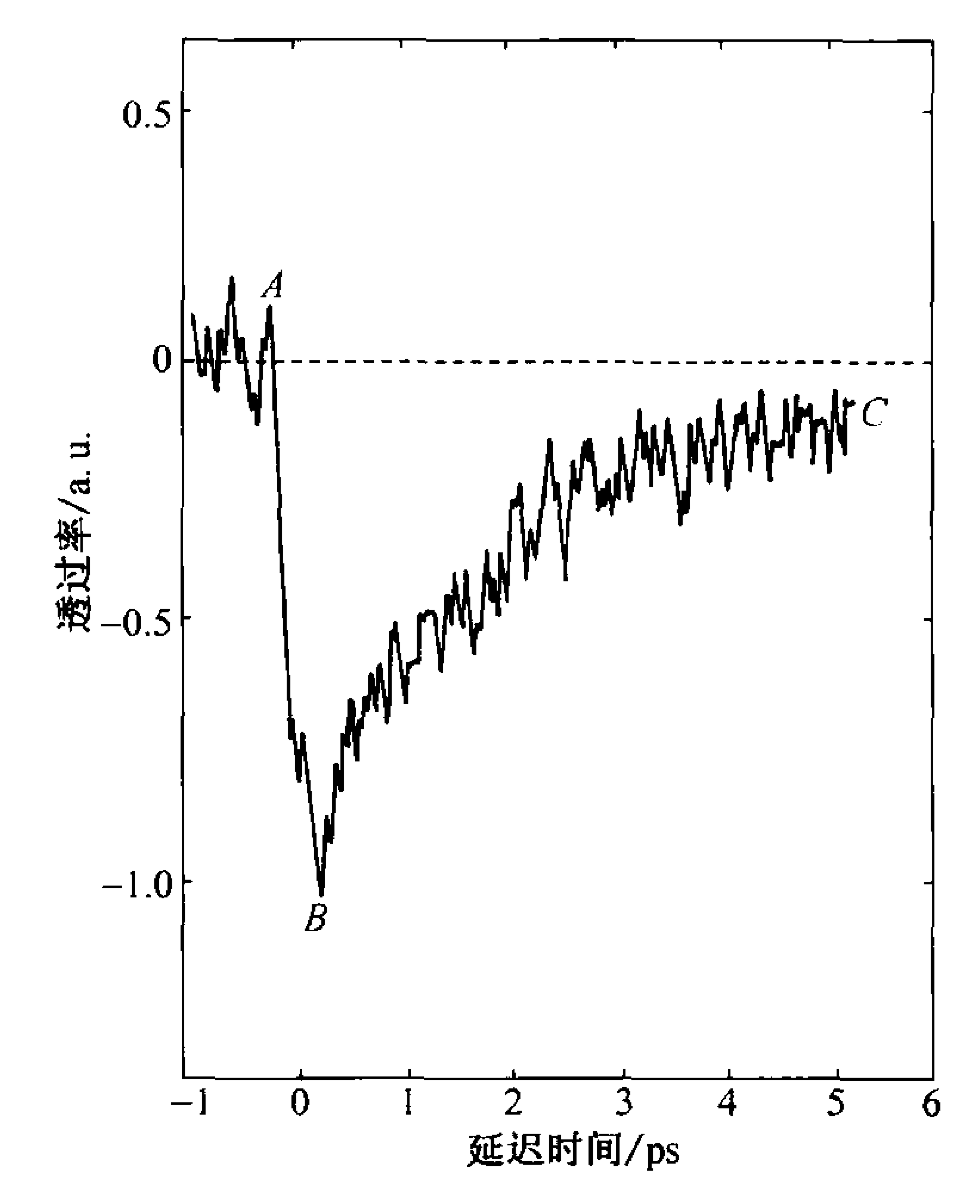


图 8-9 Au-BaO 薄膜的飞秒瞬态光透过率随时间的变化曲线

观察这三幅图中的曲线，在泵浦光入射前的阶段反映信号在透过率的基准线附近涨落的情况（纵坐标取相对单位）；经泵浦光照射后三个样品的透过率的瞬态变化有相似之处，但也有明显的不同.

在图 8-7 中，Ag-BaO 薄膜经泵浦光照射后，其光学透过率迅速增大，出现正峰值（B 点）. 图中显示出两种衰减成分：一个极快的衰减成分（BC 段）和一个稍慢的衰减成分（CD 段）. 极快衰减过程约为 200 fs；稍慢的衰减过程约为 1.6 ps.

在图 8-8 中，Cu-BaO 薄膜经泵浦光入射后，透过率迅速下降，出现负峰值（B 点）. 曲线经负峰后的弛豫包括两种成分：一个极快的成分（BC 段）和一个较慢的成分（CD 段）. 极快的 BC 段弛豫过程约为 500 fs，较慢的 CD 段弛豫过程需几十皮秒.

在图 8-9 中，Au-BaO 薄膜经泵浦光入射后也能观察到透过率的迅速下降，不过透过率的变化量较 Cu-BaO 薄膜要小得多，曲线经负峰值后的弛豫时间也比较长（约 5 ps）.

实验结果表明，三种薄膜都具有极快的光学瞬态响应，这就使这类薄膜在高速光通信器件方面产生应用背景.

8.2.3 非平衡态电子弛豫

1. 样品的光吸收

由于 BaO 介质的禁带宽度较大，在可见光领域内是基本透明的，因此该介质对光的吸收可以忽略. 样品对激光的吸收主要表现为金属纳米粒子对激光的吸收，故应首先考虑金属纳米粒子与激光的相互作用.

材料的透过率反映了材料对光的吸收特性，它是由材料的复介电常数决定的. 图 8-7～8-9 中的透过率瞬态变化曲线均有很快变化的峰前沿，考虑到泵浦光的脉宽，瞬变的峰前沿说明与泵浦光照射相对应的是样品中电子吸收泵浦光子能量而激发的快速过程. 由于 Ag 的 d 带顶到费米能级附近的能量差约为 4 eV，因此，纯 Ag 薄膜不可能像纯 Au，Cu 薄膜那样被普通波长的激光测到光学瞬态变化. 由于 d 带电子对激光的吸收可以忽略，薄膜的光吸收过程应该主要是 Ag 中类自由电子的光吸收过程，即费米能级附近的电子吸收光子跃迁到较高能级的过程.

当金属粒度较小时，由于量子尺寸效应的影响，其能带结构可能在一定程度上偏离块体金属的能带结构. 但是按照 Bachelet 等[25] 的计算与讨论，当尺度超过 4 nm 时，这种影响即小到可以忽略不计的程度. 在上述的实验中，金属粒子的粒径大部分大于 4 nm，因此讨论样品中金属纳米粒子的能带结构可以用一般的金属能

带结构来近似.

按照 Segall[26] 给出的 Ag 块体的能带结构(如图 8-10 所示),可以画出费米能级附近的能态密度分布图(如图 8-11 所示). 费米能级附近下方有一个满态密度峰 L_2',在费米能级之上有一个空态密度峰 X_4',两者能量差约为 2.0 eV,近似等于入射光子的能量. 样品吸收光子的过程主要是满态密度峰 L_2' 附近的电子吸收光子跃迁到空态密度峰 X_4' 附近的过程. 这是一个间接跃迁过程,吸收光子发生跃迁的电子数 N_e 仅与初态 L_2' 的电子能态密度 $\rho_c(L_2')$ 和终态 X_4' 的空能态密度 $\rho_v(X_4')$ 成正比[27],即

$$N_e \propto \rho_c(L_2')\rho_v(X_4'). \tag{8-23}$$

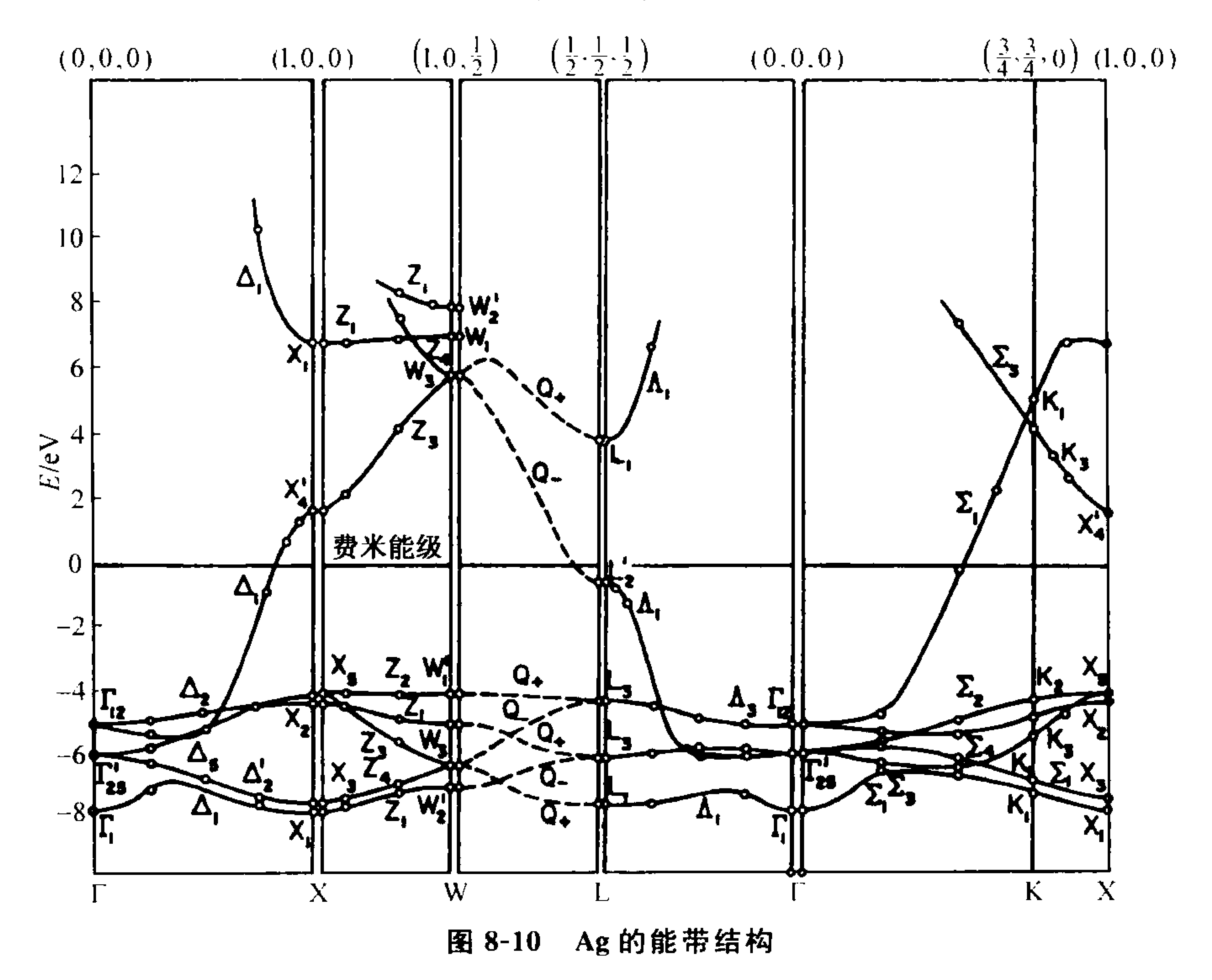


图 8-10　Ag 的能带结构

由于样品对泵浦光的吸收改变了初态和终态的电子态密度,使初态的电子密度和终态的空态密度都减小,因此对探测光吸收减小,导致透过率迅速增加,出现峰值,从而出现"吸收漂白"现象. 随着非平衡电子的弛豫,初态的电子密度和终态的空态密度逐渐恢复,样品透过率也恢复原状.

2. 非平衡电子的弛豫

样品透过率的恢复过程对应于样品中非平衡电子的弛豫过程,取决于初态的电子密度和终态的空态密度的恢复.

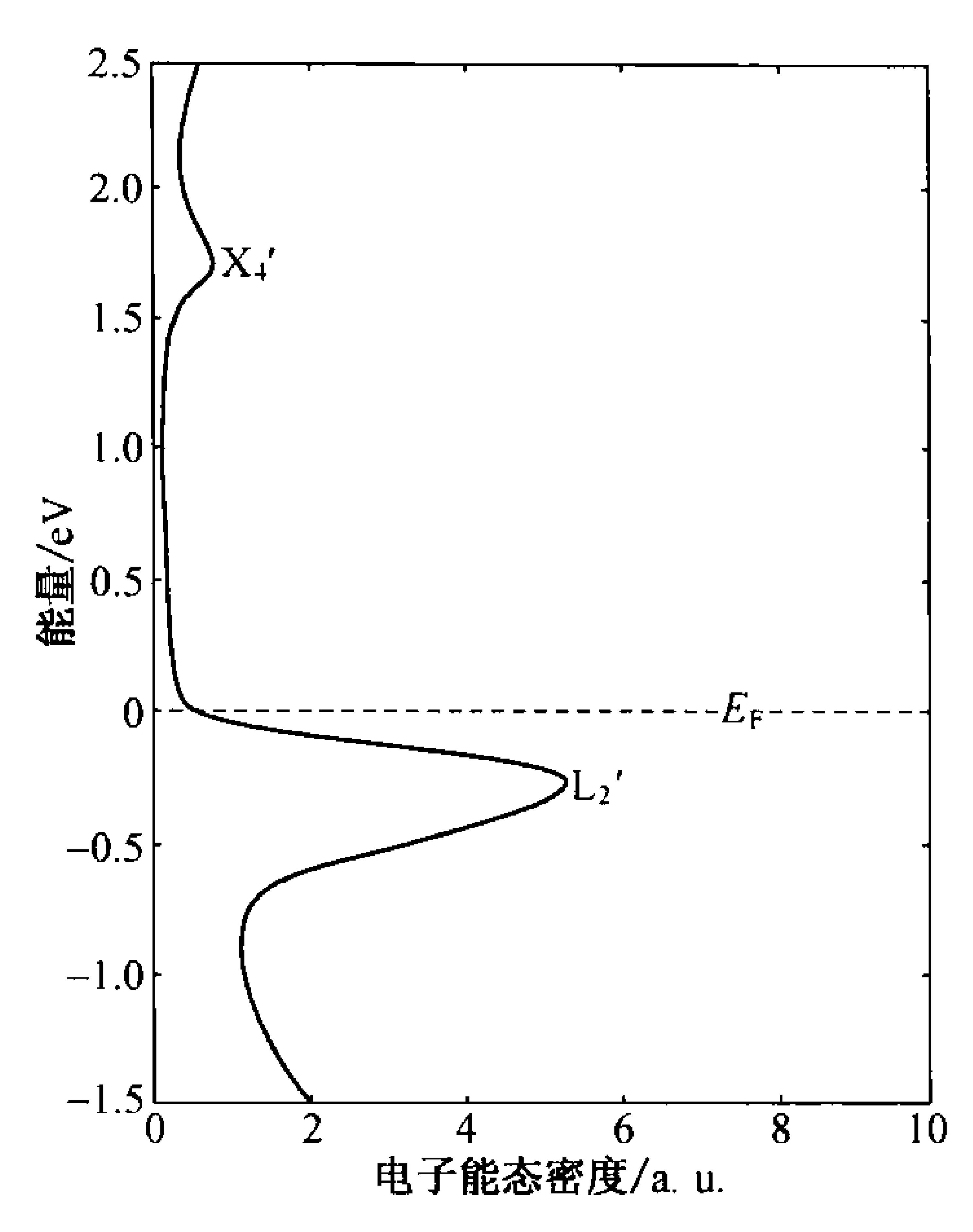


图 8-11　Ag 中费米能级附近的能态密度分布

单纯 Ag 纳米粒子的表面势垒在 4 eV 以上，吸收 2 eV 左右光子能量的非平衡电子很难跃过表面势垒逸出表面. 然而，将金属纳米粒子埋藏于半导体介质后，为使两者的费米能级保持一致，纳米粒子和介质之间将交换电子，在界面形成一电场，使纳米粒子的界面势垒大大降低. Ag-BaO 薄膜的能带图如图 4-9 所示，其中 Ag 纳米粒子与 BaO 介质之间的界面势垒为 1.7 eV. 暴露于大气后由于介质的成分发生变化，界面势垒会有所升高，但在薄膜内部 Ag 纳米粒子与介质间的等效界面势垒一般不会高于 2 eV，这与吸收光子后产生的非平衡电子的动能已比较接近. 因此，会有部分非平衡电子在与界面的碰撞过程中越过 Ag 纳米粒子与介质的界面或通过隧道效应扩散进入周围介质中去，这正是 Ag-BaO 薄膜作为一种优良的光电发射薄膜的必要条件之一. 该过程所需要的时间可以表示为

$$t_1 = nD/V_e, \tag{8-24}$$

式中 D 为纳米粒子的粒径，n 为电子扩散进入周围介质前与界面的碰撞次数，V_e 为非平衡电子的速度.

正是由于部分非平衡电子进入到半导体介质中，使终态的空态密度增加，样品的透过率得到部分恢复. 这是非平衡电子的一种弛豫过程.

对于纳米粒子内那些没有扩散进入周围介质中的非平衡电子，由于其温度高于金属晶格温度，将通过电子与晶格的散射（即电子-声子散射）以及电子与界面的散射损失能量，最后弛豫到费米能级附近，与晶格温度达到平衡，样品透过率基本恢复. 这是非平衡电子的另一种弛豫过程.

电子温度 T_e 与晶格温度 T_i 随时间变化趋向平衡态的过程可以用两个非线性微分方程描述[28]：

$$C_e(T_e)\partial T_e/\partial t = K\nabla^2 T_e - g(T_e - T_i) + A(r,t), \tag{8-25}$$

$$C_i \partial T_i/\partial t = g(T_e - T_i), \tag{8-26}$$

式中 C_e 和 C_i 分别为电子和晶格的热容量，K 为热导率，$A(r,t)$ 为激光加热源在样品处单位时间、单位体积的能量，g 为电子-声子相互作用常数. 利用计算机求解方程(8-25)和(8-26)，可得到 T_e 与 T_i 随时间变化的曲线.

样品中电子与界面散射的平均频率 f_s 由纳米粒子的尺度决定，可表示为

$$f_s = V_e/r = 2V_e/D, \tag{8-27}$$

式中 r 为纳米粒子的半径.

如果认为每次电子与界面散射损失的能量近似等于每次电子与晶格散射损失的能量 δE，则能量比 E_F 高出 ΔE 的非平衡电子通过电子与晶格及界面的散射弛豫返回费米能级附近所需要的时间可近似表示为

$$t_2 \approx (f_s + f_p)^{-1}\Delta E/\delta E, \tag{8-28}$$

式中 f_p 为纳米粒子内的电子-声子散射频率.

吴锦雷等[29]计算了这种薄膜的光学瞬态弛豫时间. 取 $D=40$ nm，$n=6$，$f_p=8\times10^{13}$ Hz[30]，$\Delta E=1.92$ eV，$\delta E=0.0075$ eV[27]，如果近似以费米能级附近的电子速度 V_F 代替 V_e，即

$$V_e \approx V_F = 1.39\times10^6\ \text{m/s}^{[31]},$$

则由式(8-27)得到

$$f_s = \frac{2\times1.39\times10^6\ \text{m/s}}{40\ \text{nm}} = 6.95\times10^{13}\ \text{Hz}.$$

这样，由式(8-24)和(8-28)可分别计算 t_1 和 t_2，得到

$$t_1 = \frac{6\times40\ \text{nm}}{1.39\times10^6\ \text{m/s}} \approx 173\ \text{fs},$$

$$t_2 = \frac{1}{(6.95\times10^{13}+8\times10^{13})\text{Hz}}\frac{1.92\ \text{eV}}{0.0075\ \text{eV}} \approx 1.71\ \text{ps}.$$

图 8-12 为 Ag-BaO 样品中非平衡电子的产生及弛豫引起样品透过率变化的理论示意图. 曲线Ⅰ仅考虑越过界面势垒进入周围介质中的部分电子，弛豫时间相应于 t_1；曲线Ⅱ仅考虑与晶格及界面碰撞冷却下来的部分电子，弛豫时间相应于 t_2. 假设参与这两种弛豫过程的电子数之比为 2∶1，则它们的延迟时间曲线峰高比为 2∶1. 曲线Ⅲ是综合考虑这两部分电子的情形，此时样品透过率的恢复过程与图 8-7 所示的实验结果是一致的：BC 段为 200 fs，CD 段为 1.6 ps. 由此可见，样品中较快的衰减成分（BC 段）主要是由非平衡电子越过 Ag 纳米粒子与周围介质之间

的界面势垒，进入周围介质中造成的；稍慢的衰减成分（*CD* 段）是由非平衡电子与晶格及界面碰撞冷却造成的.

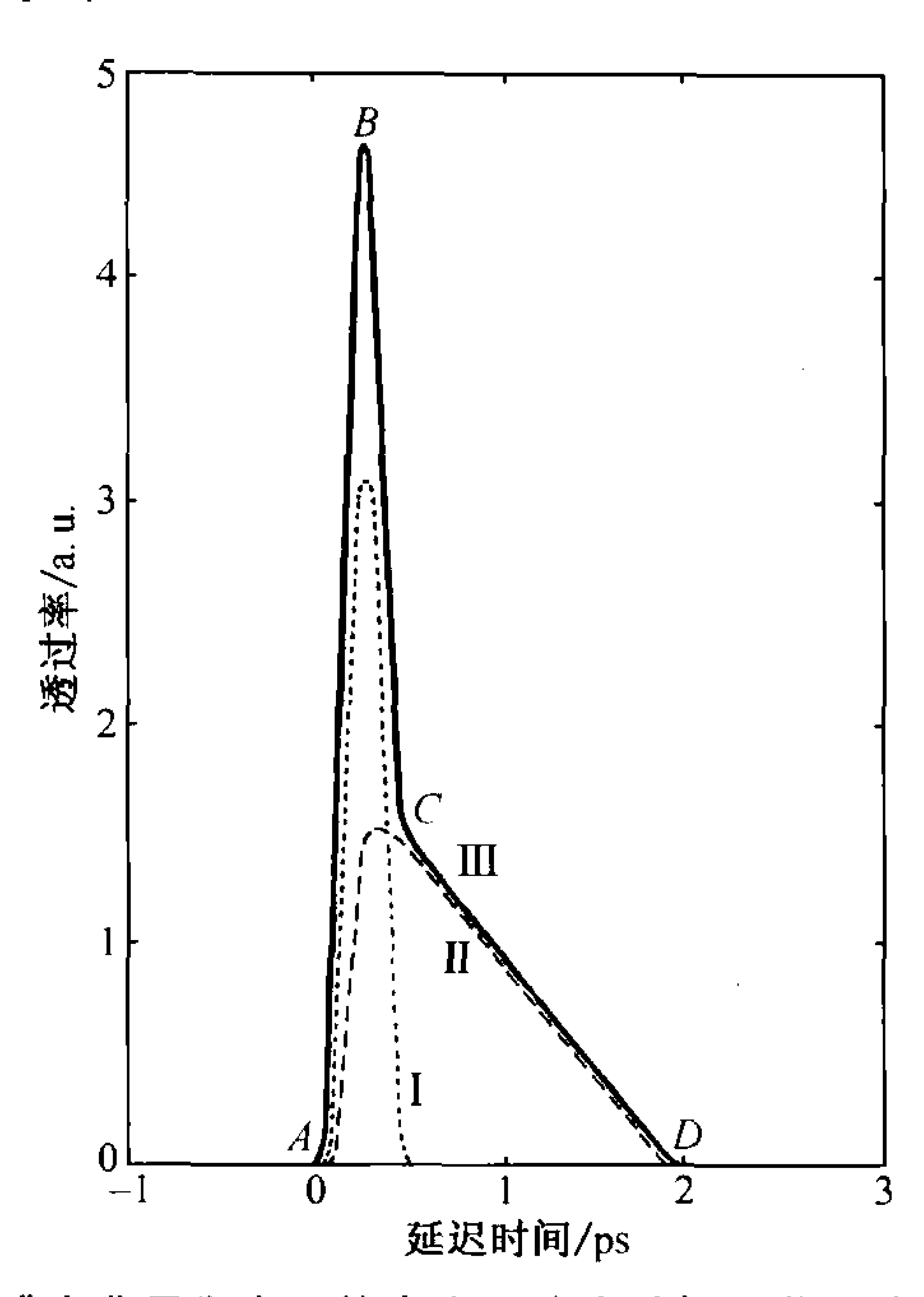


图 8-12　Ag-BaO 薄膜中非平衡电子的产生及弛豫引起光学透过率变化的理论示意图

8.2.4　电子与声子的相互作用

一般认为，金属可以被看成由晶格和电子两个相关的热力学系统组成. 当一束超短脉冲光入射到样品上，光子能量首先被金属费米能级附近的自由电子吸收，随即通过电子之间的散射迅速将能量传给其他电子，使电子被加热，然后通过电子-声子散射将能量传递给晶格. 如果入射光脉冲的持续时间与电子-晶格能量传递时间相比足够短，那么电子和晶格之间将产生一个温度上的差异，不再是热平衡状态. 电子温度与晶格温度随时间变化趋向平衡态的过程可以用两个非线性微分方程(8-25)和(8-26)描述.

图 8-8 和图 8-9 分别给出 Cu-BaO 和 Au-BaO 薄膜经泵浦光照射后所引起的透过率随延迟时间变化的曲线. 考虑到实验中泵浦光的脉冲宽度仅为飞秒数量级，透过率瞬变的峰前沿是样品中电子吸收泵浦光子能量而激发的快速过程，入射的泵浦光激发电子使其温度升高，电子温度的升高改变了费米面附近的电子态密度，使得比费米面低的电子态密度减小，比费米面高的电子态密度增加，费米面进一步模糊，引起电子跃迁概率的变化，从而改变了样品的介电常数和吸收系数；而透过率恢复的过程则是热电子弛豫使费米面恢复原状的过程.

探测光束检测的是金属纳米粒子中 d 带电子吸收探测束光子跃迁到费米能级附近的跃迁概率的变化. 因电子温度变化而引起的费米函数的变化 $\Delta\varphi$ 由下式决定[32]：

$$\Delta\varphi = \varphi(h\nu, T_1) - \varphi(h\nu, T_0), \tag{8-29}$$

式中 φ 为费米函数，$h\nu$ 为电子能量，T_1 为电子温度分布，$T_0 = 300$ K. 利用费米分布来表达费米能级附近的电子占据态可写为

$$\varphi(h\nu, T) = \frac{1}{1 + \exp\{[h\nu - (E_F - E_d)]\}/kT}, \tag{8-30}$$

式中 E_F 为费米能级，E_d 为 d 带顶能级. 由于入射激光的波长为 647 nm，对应的光子能量为 1.92 eV，而在 Cu 和 Au 中 E_d 到费米能级 E_F 的能量差分别为 2.15 eV 与 2.40 eV[33]，因此跃迁主要发生在 d 带顶到费米能级下方. 由于泵浦束的光强是探测束的 7 倍，它的加热作用使费米能级下方的电子能态密度减少，而空态增加，致使上述跃迁概率增加，因而对探测束的吸收也增加，这正是图 8-8 与图 8-9 中透过率出现负峰的原因.

金属中被加热电子的冷却，主要通过电子-晶格相互作用进行，也就是通过电子-晶格碰撞将能量直接传递给晶格，使晶格温度升高，在激光照射区域附近电子温度和晶格温度达到平衡，这一过程对应于图 8-8 中的快速衰减成分. 在室温下 Cu 中的电子-晶格碰撞周期为 2×10^{-14} s [30]，在 Au 中约为在 Cu 中的两倍，可见热电子在皮秒数量级时间内的冷却过程中要发生几十次甚至上百次的碰撞.

通过求解方程(8-25)和(8-26)，对电子温度 T_e 与晶格温度 T_l 随时间 t 的变化进行理论拟合，计算所用数据及计算结果列于表 8-6.

表 8-6 T_e 与 T_l 随时间变化的理论计算

	Cu-BaO 薄膜	Au-BaO 薄膜
初始温度/K	300	300
泵浦光单脉冲能量/nJ	0.5	0.5
电子热容量 $C_e(T_e)/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$96.6T_e$	$71.4T_e$
晶格热容量 $C_l/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	3.5×10^6	2.5×10^6
647 nm 处的光学透过率/(%)	40	85
金属粒子在薄膜中所占体积百分比/(%)	20	25
薄膜样品厚度/nm	300	300
电子的峰值温度 $T_{e,max}$/K	500	800
晶格升高温度 ΔT_l/K	2.8	8

王传敏等[34,35]通过计算给出图 8-13 和图 8-14. 图 8-13 为 Cu-BaO 薄膜在激光作用下 T_e 与 T_i 变化的理论结果，其中常数 g 取文献[36]给出的 Cu 膜的数值：$g=1\times10^{17}$ W/(m^3 · K).

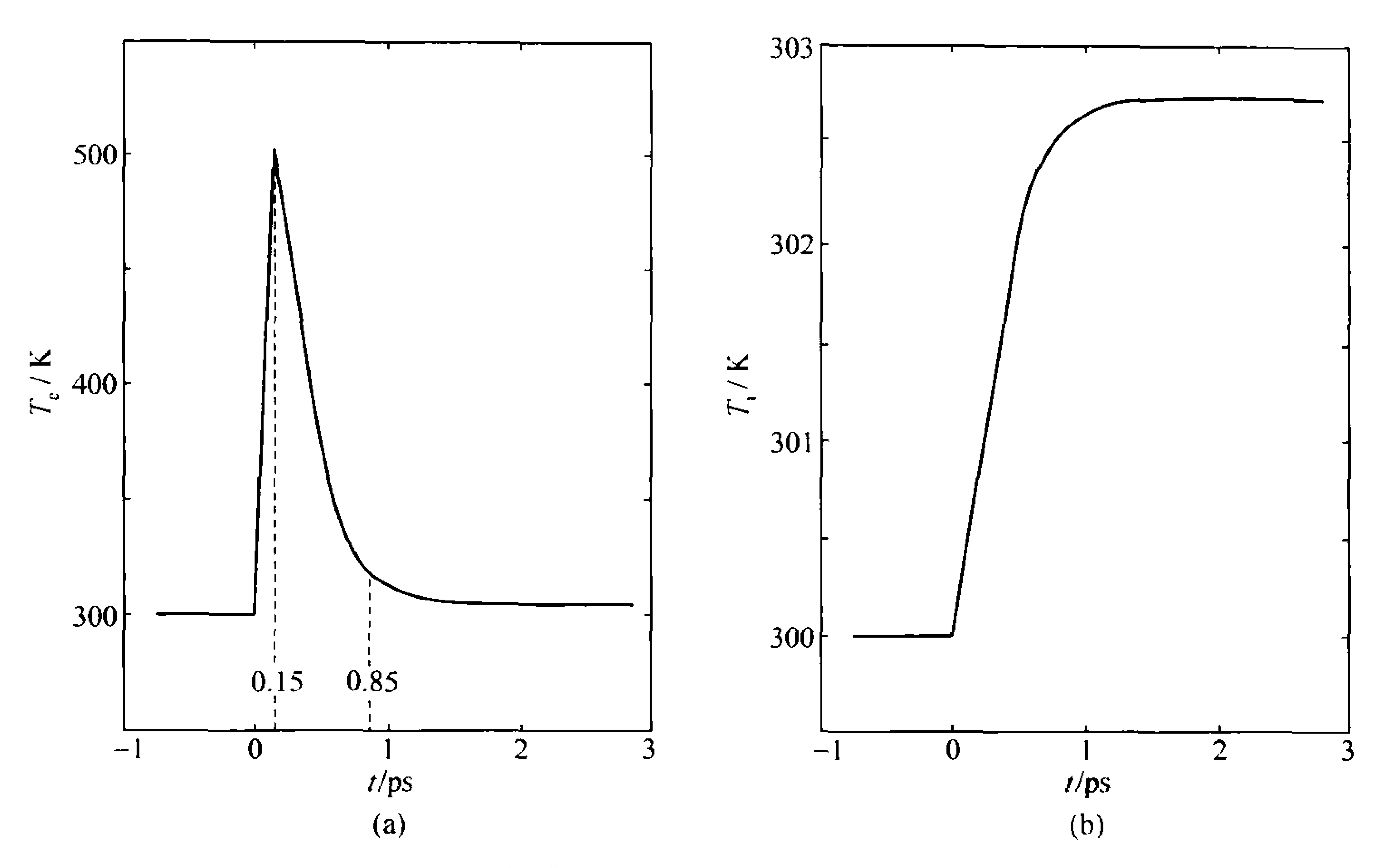


图 8-13　Cu-BaO 薄膜中 T_e 与 T_i 随延迟时间变化的理论结果

图 8-13(a)表明电子与晶格相比在皮秒数量级内存在一个温度上的差异，其中电子的峰值温度可达 500 K. 图 8-13(b)给出了电子与晶格达到局部温度平衡时晶格温度升高 ΔT_i 为 2.8 K，这一平衡过程是在约 0.7 ps 的时间内完成的，这同图 8-8 示出的 Cu-BaO 薄膜的瞬态响应(约 0.5 fs)结果是基本一致的，说明把实验结果归于激光与样品中金属纳米粒子的作用的解释是合理的. 但计算结果比实际结果弛豫时间要长些，表明金属纳米粒子-介质薄膜中的 g 值应稍大于纯金属膜中的 g 值. 这恰是金属纳米粒子与介质构成复合薄膜所产生的影响，使金属纳米粒子内的声子自由程减小，从而使电子-晶格相互作用增强. 将纯 Cu 薄膜中的 g 值修正为

$$g = 1.3\times10^{17}\ \mathrm{W/(m^3\cdot K)},$$

才符合金属纳米粒子-介质薄膜的实际情况.

然而，Au 薄膜的 g 值没有资料可查，需要将理论计算结果与实验结果相比较以确定它的值. 图 8-14 为 Au-BaO 薄膜在常数 g 取不同值时 T_e 与 T_i 随延迟时间的变化情况. 由图可知，T_e 与 T_i 达到平衡的时间强烈地依赖于 g 值的大小，但电子的峰值温度却与 g 值关系不大. 图 8-14(a)中的模型给出一个约 800 K 的电子峰值温度，曲线Ⅰ～Ⅳ对应的 g 取值分别为 1×10^{16} W/(m^3 · K)，2×10^{16} W/(m^3 · K)，

3×10^{16} W/(m^3 · K) 和 5×10^{16} W/(m^3 · K). 图 8-14(b)中给出了晶格温度升高 $\Delta T_i\approx 8$ K 时的四条不同 g 取值曲线. 通过分析图 8-14(a)和(b)中的四条曲线，曲线Ⅱ在约 5 ps 的延迟时间后达到平衡状态，这与图 8-9 所示的样品瞬态响应实验结果基本符合，所以，从理论上得到常数 g 的取值应为 2×10^{16} W/(m^3 · K)，这一 g 值即为 Au 纳米粒子-介质复合薄膜中电子-晶格相互作用常数的取值. 由于 Au 的这个 g 值与 Cu 的 g 值相比要小，所以相应的非平衡态电子的弛豫时间就要长，这就解释了图 8-8 和图 8-9 所表现的两者实验结果的差别.

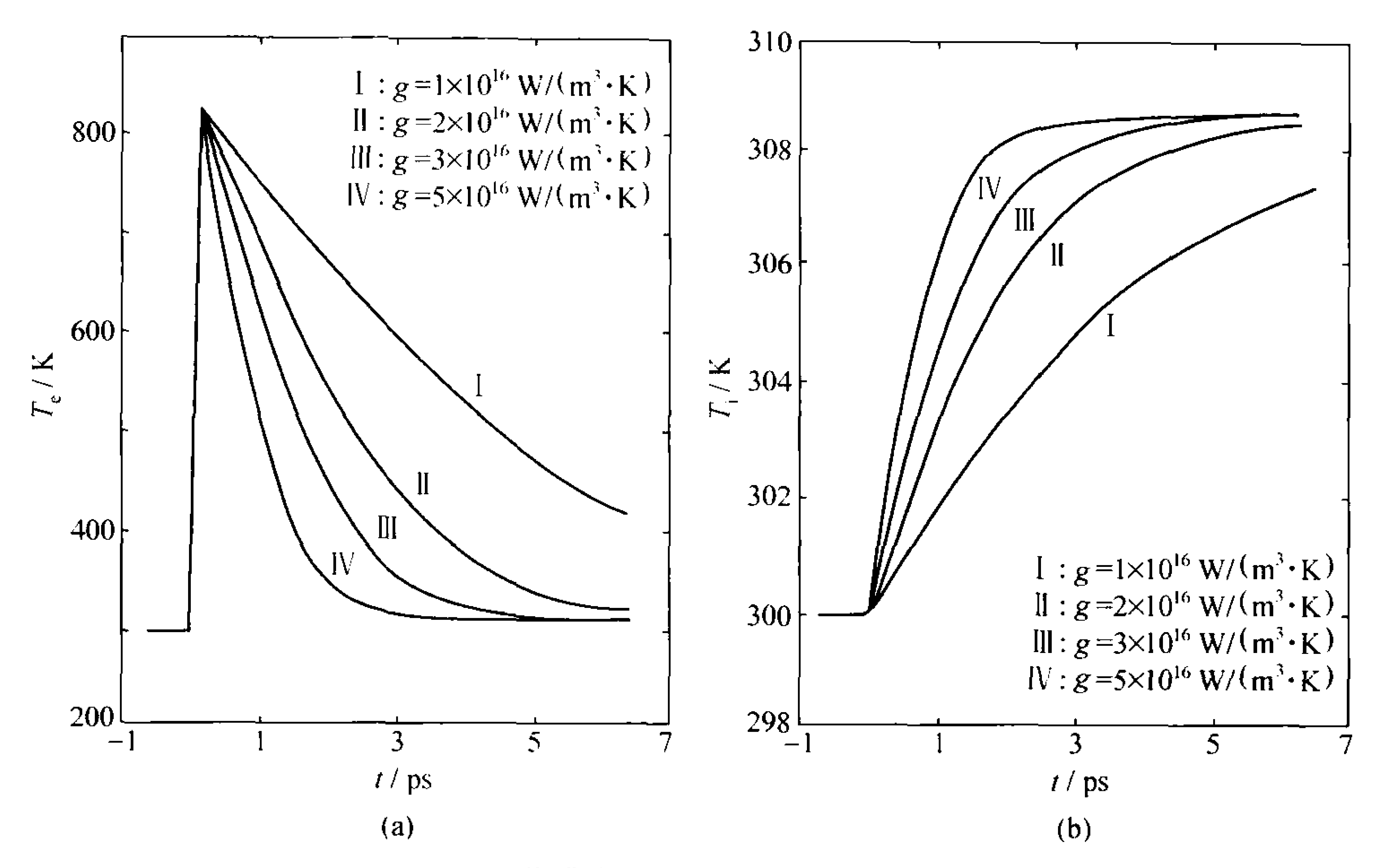


图 8-14 Au-BaO 薄膜中 T_e 与 T_i 随延迟时间与 g 值的变化

由于激光作用区域的温度高于周围区域的温度，因此一个主要由热传导决定的较慢的弛豫过程将使该区域同周围区域达到温度一致，从而产生瞬态谱中的慢弛豫成分. 对金属-介质复合薄膜而言，金属纳米粒子在介质内近似均匀分布，薄膜在较大范围内是各向同性的. 根据能量守衡定律，热传导方程可表示为

$$\rho C\partial T(r,t)/\partial t - K\nabla^2 T(r,t) = 0, \tag{8-31}$$

式中 ρC 为单位体积的热容量，$T(r,t)$为样品温度，K 为热导率. 该热传导过程是一个较慢的过程，需几十皮秒. 图 8-8 和图 8-9 中的实验曲线截止到 6 ps，所以图谱上没有表现出透过率完全恢复到零的状态.

参 考 文 献

[1] Knox W H, Fork R L, Downer M C, et al. Appl. Phys. Lett., 1985, 46(12): 1120

[2] Fork R L,Cruz C H B,Becker P C,et al. Opt. Lett. ,1987,12: 483
[3] Spicer W E. Phys. Rev. ,1967,154(2): 385
[4] Sommer A H. Photoemissive Materials. New York: John Wiley & Sons,1968;侯洵译. 光电发射材料. 北京: 科学出版社,1979
[5] Berglund C N,Spicer W E. Phys. Rev. A,1964,136: 1030
[6] Bell R L. Negative Electron Affinity Devices. Oxford: Clarendon press,1973
[7] Yang B. Solid-State Electronics,1989,32(1): 243
[8] Scheer J J,Laar J V. Solid-State Commun. ,1965,3: 189
[9] Phillips C C,et al. J. Phys. D: Appl. Phys. ,1984,17: 1713
[10] Yang B,Hou X,Xu Y L. Phys. Lett. A,1989,142: 155
[11] 吴全德. 物理学报,1979,28: 608
[12] Mie G. Ann. Physik,1968,25: 17
[13] Doyle W T. Phys. Rev. ,1958,111(4): 1067
[14] 刘恩科,朱秉升. 半导体物理学. 上海: 上海科学技术出版社,1984
[15] James L W,Moll J L. Phys. Rev. ,1969,183(3): 740
[16] Ballantyne J M. Phys. Rev. B,1972,6(4): 1436
[17] Wu J L,Guo L J,Wu Q D. Acta Physica Sinica(Overseas Edition),1994,3(7): 528
[18] 吴锦雷,郭翎健,吴全德. 半导体学报,1995,16(11): 842
[19] Wong K S,Han S G,Vardeny Z V. J. Appl. Phys. ,1991,70(3): 1896
[20] Schoenlein R W,Lin W Z,Fujimoto J G,et al. Phys. Rev. Lett. ,1987,58(16): 1680
[21] Eesley G L,Phys. Rev. Lett. ,1983,51(23): 2140
[22] Elsayed-Ali H E,Norris T B,Pessot M A,et al. Phys. Rev. Lett. ,1987,58(12): 1212
[23] Allen P B,Phys. Rev. Lett. ,1987,59(13): 1460
[24] Wu J L,Wang CM,Wu Q D,et al. Thin Solid Films,1996,281-282(1-2): 249
[25] Backelet G B,Bassani F,Bourg M,et al. J. Phys. C,1983,16(21): 4305
[26] Segall B. Phys. Rev. ,1962,125(1): 109
[27] Bergland C N,Spicer W E. Phys. Rev. A,1964,136(3): 1030
[28] Anisimov S I,Kapeliovich B L,Perel'man T L. Sov. Phys. JETP,1974,39(2): 375
[29] Wu J L,Wang C M. Solid-State Electronics,1999,43(19): 1755
[30] Ujihara K. J. Appl. Phys. ,1972,43(8): 2376
[31] 田民波,刘德令编译. 薄膜科学与技术手册. 北京: 机械工业出版社,1991
[32] Rosei R,Lynch D W. Phys. Rev. B,1972,5(10): 3883
[33] Scouler W J. Phys. Rev. Lett. ,1967,18(12): 445
[34] Wu J L,Wang C M,Zhang G M. J. Appl. Phys. ,1998,83(12): 7855
[35] Wu J L,Zhang Q F,Wang C M,et al. Appl Surf. Sci. ,2001,183(1-2): 80
[36] Hache F,Ricard D,Flytzanis C. J. Opt. Soc. Am. B,1986,3(12): 1647

第九章　掺杂稀土元素的光电发射薄膜

§9.1　掺杂稀土元素对 Ag-BaO 光电薄膜光电发射性能的增强

稀土(rare earth,简称 RE)元素被认为是具有战略地位的元素.稀土元素具有独特的 4f 电子结构、大的原子磁矩、很强的自旋轨道耦合等特性;与其他元素形成稀土配合物时,配位数可在 3～12 之间变化,并且稀土化合物的晶体结构也是多样化的.这些独特的物理性质和化学性质,决定了稀土元素具有极为广泛的用途,在众多新材料中作用显著.目前,稀土新材料已经在能源、环境、信息等诸多领域发挥着不可替代的作用.

纳米粒子复合光电发射薄膜具有优于目前半导体光电材料三个数量级以上的超快飞秒光电响应速度,是可用于检测脉宽短至飞秒的超短激光脉冲的光电材料,在现代光通信朝着超快信息流传输方向发展的形势下有很好的应用前景.但是,纳米粒子复合光电发射薄膜需要进一步提高光电灵敏度.将稀土元素引入到纳米粒子复合光电发射薄膜中,可以对现有的纳米粒子复合光电薄膜的光电发射性能进行改善和提高.

9.1.1　样品制备

为便于分析稀土对 Ag-BaO 薄膜光电发射特性的影响,可以采用对照的形式,即同时制备两个 Ag-BaO 薄膜样品,在保证制备条件一样的情况下,对其中一个样品掺入稀土元素.

金属真空系统的组成和结构如图 9-1 所示.先由机械泵作预抽,再由分子泵获得高真空,最后用溅射离子泵获得超高真空,尚未经烘烤除气的系统真空度可达 10^{-5} Pa,经烘烤除气的真空度可达 10^{-7} Pa.在真空度的检测方面,分别用 DL5 规管监测分子泵口,用 DL7 规管监测样品室.此外,在样品室处还安装有另一个 DL5 规管,用于当样品室需充氧气时监测氧气的气压.

样品室内部结构如图 9-2 所示.样品台上包含有四个样品夹,每两个为一组,分别向外引出一个电极,以便对在遮挡条和活动挡板作用下形成的两个薄膜样品进行电学测量.样品台还装配有加热丝和热电偶,可给样品基底加热并监测温度变化情况.样品台的中心为一个方孔,对于玻璃基底样品,可从样品室顶部的玻璃窗口透过此方孔观察样品薄膜光透过率的变化情况或对薄膜进行光照射.样品台的

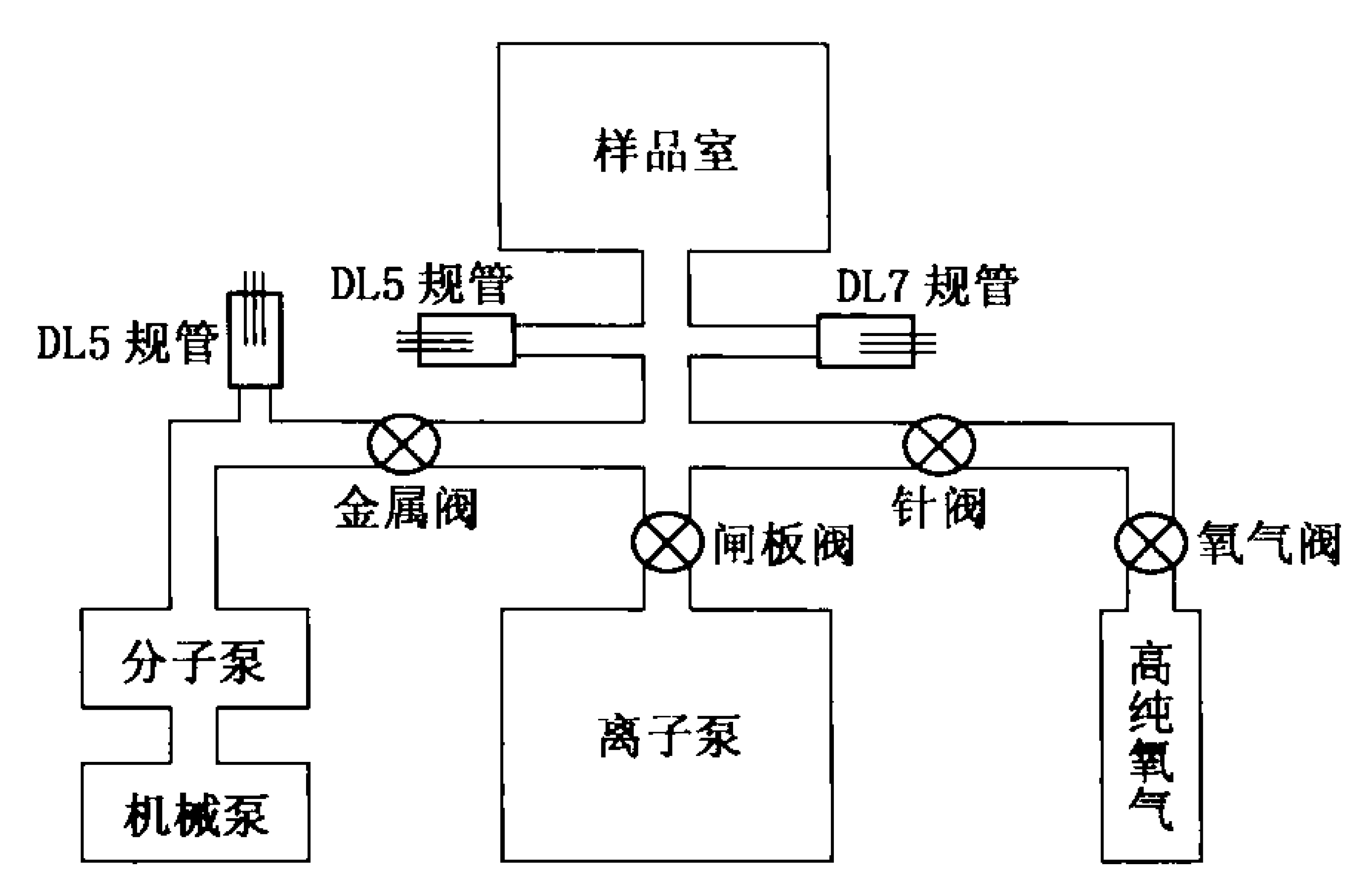


图 9-1　金属真空系统示意图

下方是一个活动挡板，通过一个精密螺旋系统控制，可精密调节挡板的位置，实现对样品区域的准确遮挡. 活动挡板的下方是一个活动铜网，可通过一个磁动转轴控制铜网的位置. 铜网通过导线与外接的接线柱相连，给铜网加上电压即可作为光电薄膜的光电子收集极.

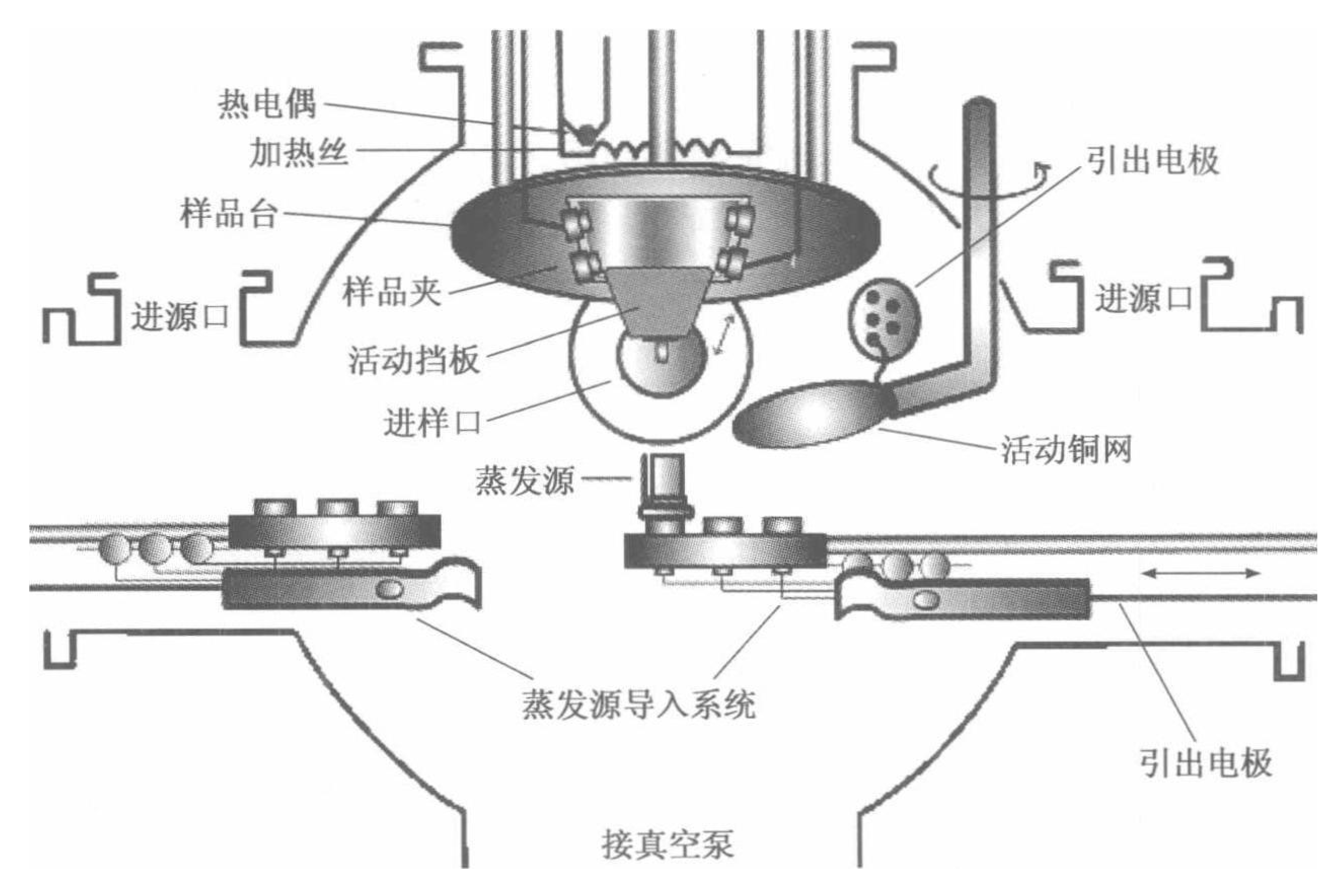


图 9-2　样品室内部结构示意图

样品制备的具体步骤如下：

在真空度优于 2×10^{-5} Pa 的条件下，首先往并排放置在一起的两个玻璃基底上蒸积一层纯金属 Ba，使两个基底光透过率下降到约 50%. 接着，通入高纯 O_2（纯度为 99.99%），同时给基底加热（温度为 400 ℃，时间为 30 min），将 Ba 氧化成为 BaO；并通过活动挡板遮挡对其中一个样品蒸积少量稀土（纯度大于 99%）. 然后，

移开挡板往两个玻璃基底上蒸积 Ag(纯度为 99.99%)，蒸发量控制在使沉积物形成纳米粒子而不是连续薄膜，最后再蒸积一层 Ba.

稀土与 Ag 的蒸积原子数量比约为 1：2.5. 具体控制方法是：先分别以刚可以蒸出稀土和 Ag 的电流加热蒸发，使它们的蒸发速率基本一致，再以加热时间作为蒸出量的相对参数，控制蒸发原子数量. 经过 TEM 中的能量散射谱(energy dispersive spectrum，简称 EDS)对实验参数进行标定后，即可由加热时间比估算蒸发原子数量比. 蒸积 Ag 和稀土的沉积薄膜速率约为 0.2 nm/s.

9.1.2 掺杂稀土元素对光电发射性能的影响

许北雪[1]在制备 Ag-BaO 薄膜的基本工艺过程中分别掺入稀土元素 La 和 Nd，对照实验表明，在蒸积原子数量比约为 Ba：Ag：RE=7：2.5：1 的情况下，掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜与未掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜相比，在自然光照射下光电发射性能提高了约 37%. 表 9-1 为一组典型的对照数据，其中光电流为相对值，其绝对值大小与制备工艺、阴阳极间电压、间距、光照强度等因素有关.

表 9-1 掺杂稀土前后 Ag-BaO 薄膜光电流的对照数据

样 品	成 分	光电流 / a.u.	光电发射性能提高率/(%)
样品 1	Ag-BaO	4.7×10^{-5}	36.2
	Ag-BaO+Nd	6.4×10^{-5}	
样品 2	Ag-BaO	8.0×10^{-5}	37.5
	Ag-BaO+La	1.1×10^{-4}	

9.1.3 稀土元素对光谱响应特性的影响

许北雪[2]分别测试了掺杂稀土元素 La 的 Ag-BaO 薄膜与相对照的未掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜的光谱响应曲线，如图 9-3 所示. 两条曲线在形状上没有明显的差异，都在 500 nm 波长处有一峰值. 掺杂 La 的 Ag-BaO 薄膜的光谱响应曲线显示，La 掺入后，光电发射在整个响应区域都有所增强，不过值得注意的是，这种增强效应在短波方向明显地要大于长波方向. 掺杂稀土元素后并不改变 Ag-BaO 薄膜光谱响应曲线形状的实验结果表明，掺杂稀土元素并没有改变 Ag-BaO 薄膜光电发射的基本机制，即 Ag 纳米粒子仍然是 Ag-BaO 薄膜光电发射的主体；掺杂稀土元素的增强效应应当来自于稀土元素对 Ag 纳米粒子的某种影响.

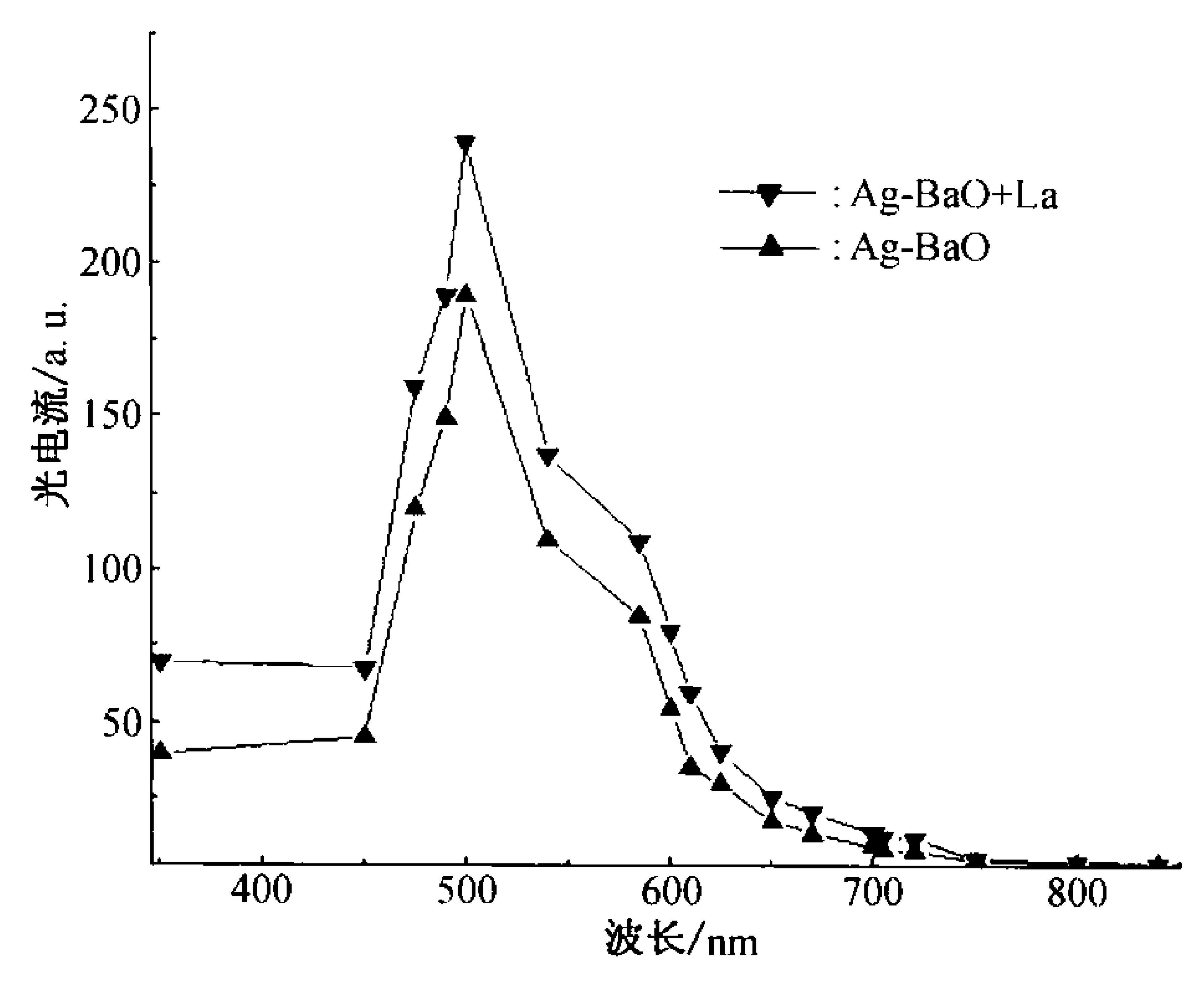


图 9-3 掺入稀土 La 前后 Ag-BaO 薄膜的光电发射曲线

9.1.4 稀土元素对薄膜微结构的影响

对两个相对照的样品进行 TEM 分析，结果表明，在基本工艺过程完全一样的情况下，掺杂稀土元素的 Ag-BaO 薄膜中的 Ag 纳米粒子明显比未掺杂的 Ag-BaO 薄膜中的粒度小，形状球形化，分布均匀，两者的形貌像分别如图 9-4 和图 9-5 所示[3]. 未掺杂稀土的 Ag 纳米粒子的平均粒度约为 35 nm，而掺杂稀土的 Ag 纳米粒子的平均粒度减小到约 15 nm.

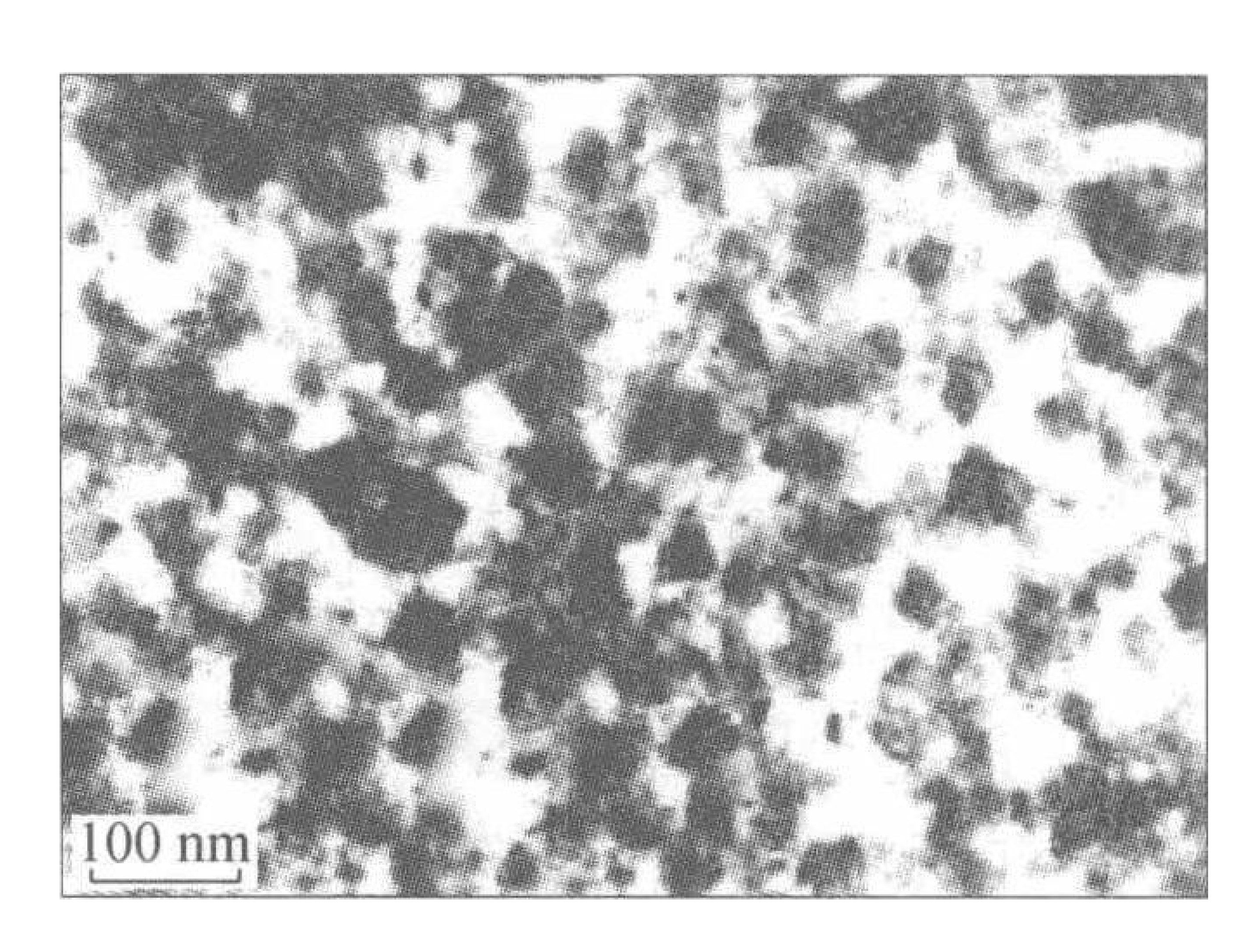


图 9-4 未掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜 TEM 形貌像

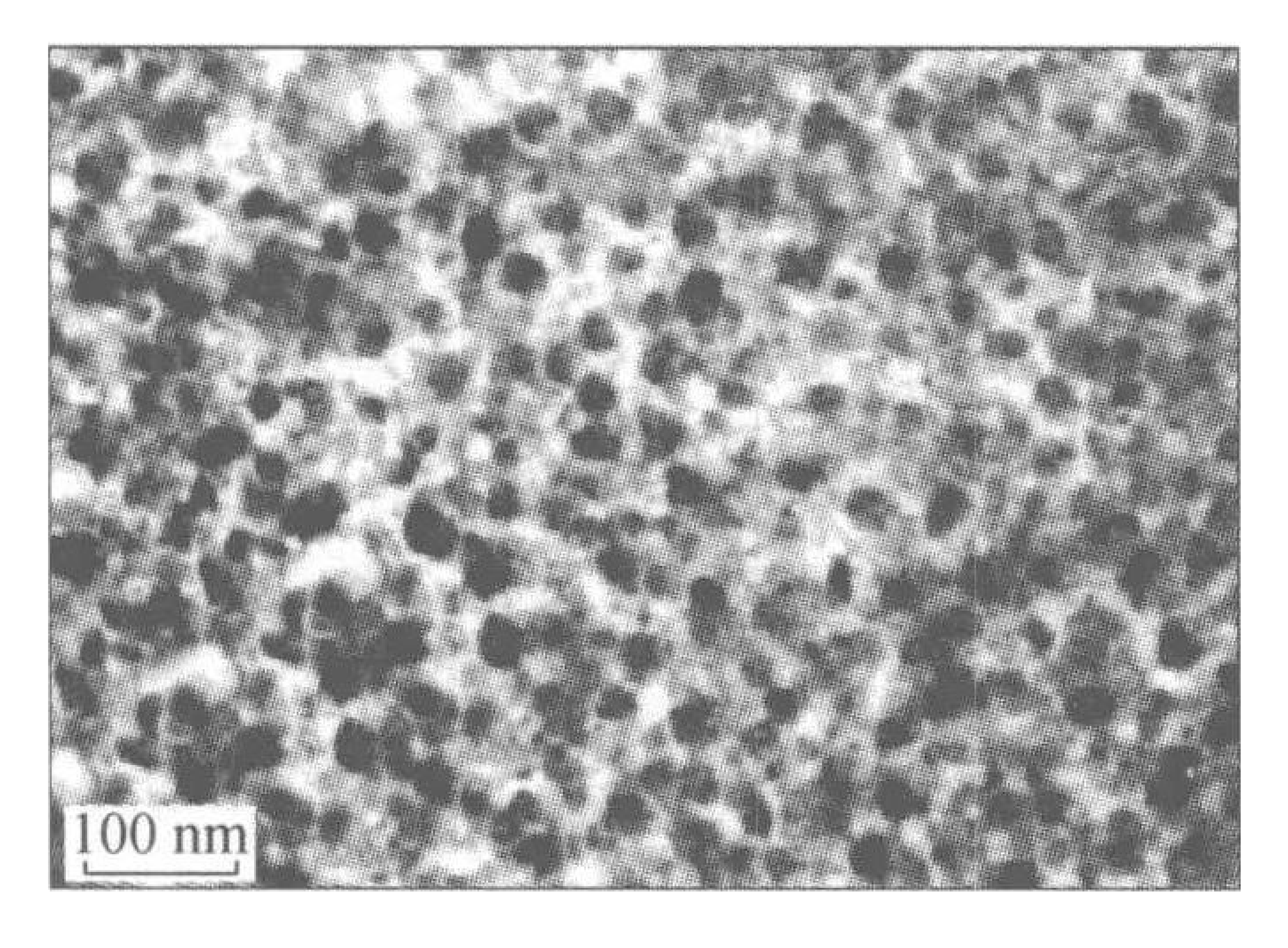


图 9-5 掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜 TEM 形貌像

9.1.5 稀土元素使光电发射性能增强的机理分析

Ag-BaO 薄膜是 Ag 纳米粒子埋藏于半导体 BaO 中的固溶胶体[4]，其能带结构参见图 4-9. 设 E_F 为费米能级、E_0 为真空能级、E_τ 为 Ag 纳米粒子和 BaO 半导体

之间的等效势垒高度，所有这些能级的数值都是以 Ag 纳米粒子内导带底能级为参考点. Ag 纳米粒子内导带中的电子可用费米分布描述，这些电子被光激发以后，将穿过 Ag 纳米粒子与 BaO 的界面势垒而进入 BaO 中，然后从表面逸出. Ag 纳米粒子被 BaO 介质包围，其界面势垒是金属与半导体接触造成的. 由于 Ag 纳米粒子的半径很小，粒子周围电场很强，界面势垒区很窄，电子可以通过隧道效应穿过势垒. 电子通过隧道效应穿过势垒概率的大小可用电子透射系数 $D(W)$ 来表征. 假定整个空间电荷层的电荷密度为 eZN_D，这时在以金属微粒中心为原点的球坐标系中，电势 V 分布的泊松(Poisson)方程为

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right)=\frac{4\pi}{\varepsilon}eZN_D, \tag{9-1}$$

式中 ε 是介电常数，e 为电子电荷，Z 是每个施主原子供给的电子数，N_D 是施主原子浓度. 利用边界条件

$$\begin{cases} V=0, \dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}=0, & \text{空间电荷区的外边界}(r=r_b)\text{上}, \\ V=V_s, & \text{金属微粒与半导体界面}(r=r_a)\text{上}, \end{cases}$$

其中 V_s 为接触电势差，r_a 为粒子半径，可求得金属微粒与半导体界面上的电场强度[5]

$$\mathscr{E}=\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}=\frac{4\pi eZN_D r_b^2}{3\varepsilon}\left(\frac{r_a}{r_b^2}-\frac{r_b}{r_a^2}\right). \tag{9-2}$$

设空间电荷层的厚度为 d，则

$$\mathscr{E}=\frac{4\pi eZN_D}{3\varepsilon}\left[r_a-\frac{(r_a+d)^3}{r_a^2}\right]=\frac{4\pi eZN_D}{3\varepsilon}\left(3d+3\frac{d^2}{r_a}+\frac{d^3}{r_a^2}\right). \tag{9-3}$$

由式(9-3)可见，金属微粒与半导体界面上的电场强度 $\mathscr{E}$ 随粒子半径 r_a 的减小而增大. 电子穿过界面势垒的透射系数为[6]

$$D(W)=\exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m\mid W\mid^3}}{3he\mathscr{E}}N(y)\right], \tag{9-4}$$

式中 W 为电子能量，m 是电子质量，h 是普朗克常量，$N(y)$ 为 Nordheim 函数，参数 y 由下式确定：

$$y=\frac{\sqrt{e^3\mathscr{E}}}{\mid W\mid}. \tag{9-5}$$

综合式(9-3)和(9-4)可以推知，粒子半径 r_a 越小，金属微粒界面上的电场强度 $\mathscr{E}$ 越大，电子穿过界面势垒的透射系数 $D(W)$ 越大. 因此，基于观测到掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜中 Ag 纳米粒子平均粒度减小的实验结果，可以认为稀土增强 Ag-BaO 薄膜光电发射能力的机理与稀土细化了 Ag-BaO 薄膜中的 Ag 粒子有关.

进一步来分析固溶胶理论中纳米粒子的光电发射公式[7]

$$J = e\bar{D}d_c \frac{m}{h} A_{sc} I_0 \frac{p \frac{4}{3}\pi r_a^3 \cdot 9n_0^3\left(1+\frac{7}{5}\alpha^2\right)\omega_c^2}{(2\pi)^2 c\sigma_0\left[1+2n_0^2\left(1+\frac{6}{5}\alpha^2\right)\right]^2}$$
$$\cdot \frac{h\nu}{[(h\nu_r)^2-(h\nu)^2]^2+(\hbar\Delta\omega_{1/2})^2(h\nu)^2}$$
$$\cdot \int_{E_r-E_0}^{\infty} \frac{[E+(E_0-h\nu)]^{1/2}}{[E+(E_0-E_c)]^{1/2}} \frac{E}{\exp\left(\frac{E-E_m}{k_B T}\right)+1} dE, \quad (9\text{-}6)$$

式中 J 为光电发射电流密度，$\bar{D}$ 为电子平均透射系数，d_c 为光电薄膜的厚度，A_{sc} 是比例系数，I_0 为单位面积的入射光强，p 为 Ag 纳米粒子数，r_a 为 Ag 纳米粒子的半径，n_0 为寄主介质的光折射率，α 是与粒子半径有关的量，c 是光速，σ_0 是 Ag 纳米粒子在零频率时的电导率，$h\nu$ 为入射光子能量，$\hbar=h/2\pi$，E 表示光电子逸出薄膜后的能量，E_r 为 Ag 纳米粒子与 BaO 介质的界面势垒，k_B 为玻尔兹曼(Boltzman)常数，T 为温度，E_0，E_c 的含义与图 4-9 中的相同，且 E_m，ω_c，$\Delta\omega_{1/2}$ 以及角频率 ω_r 的表达式分别为

$$E_m = E_F-(E_0-h\nu) = h\nu-(E_0-E_F) = h\nu-h\nu_0, \quad (9\text{-}7)$$

$$\omega_c^2 = 4\pi N_e e^2/m, \quad (9\text{-}8)$$

$$\Delta\omega_{1/2} = N_e e^2/m\sigma_0, \quad (9\text{-}9)$$

$$\omega_r^2 = \frac{\omega_c^2}{1+2n_0^2(1+6\alpha^2/5)}, \quad (9\text{-}10)$$

式中 N_e 为 Ag 纳米粒子中单位体积内的价电子数，$h\nu_0$ 是光电薄膜的热逸出功，E_m 是光电子克服薄膜热逸出功后具有的能量，ω_c 是 Ag 纳米粒子等离子激元角频率，ω_r 是 Ag 纳米粒子对入射光吸收极大时光的角频率，$\Delta\omega_{1/2}$ 是粒子对入射光吸收半极大时的光吸收带宽度，ν_r 是对应于 ω_r 时光的频率.

式(9-6)由两部分组成：对于一定厚度的薄膜，在一定光强照射下，积分号前的部分基本上就是相对光吸收系数，代表着纳米粒子的光吸收部分；积分号后的部分主要涉及各种能级，因此是代表着激发电子穿过界面和表面势垒逸出的输运部分.可见，增大光吸收、降低纳米粒子界面势垒和薄膜表面势垒，可改善光电子输运条件，这些都是提高光电发射性能的因素.一般而言，金属纳米粒子的半径和形状对这些因素都有重要影响，然而却并不能由式(9-6)～(9-10)简单地给出定量关系，$\bar{D}$，α，E_r，ω_r，$\Delta\omega_{1/2}$ 等参数都与金属纳米粒子的半径相关.金属纳米粒子的形状主要通过退极化因子影响体系的等效介电常数，进而影响薄膜的光吸收.界面势垒、表面势垒、粒子形状、粒度等因素对光电流都有影响.金属纳米粒子-半导体薄膜的最佳光电发射条件是：

(1) 金属微粒与半导体的界面势垒 E_τ 小于等效洛伦兹振子能量 $\hbar\omega_r$;

(2) 半导体表面势垒小于金属微粒与半导体的界面势垒 E_τ;

(3) 金属在半导体中要能形成尽可能密集的均匀球形粒子,且有一个最佳粒度.

对于条件(3),由于理论的金属粒子最佳半径很小,一般工艺制备的金属粒子半径通常都偏大,所以实际寻求的目标是尽可能细化密集的均匀球形粒子. 条件(2)主要由材料本身和工艺决定. 条件(1)中的 E_τ 和 ω_r 都与金属粒子半径有关. 由式(9-10)可知,粒子半径越小,$\hbar\omega_r$ 越大,这是有利的.

对于金属与半导体接触的界面势垒高度 E_τ,已经有过许多研究[8~12]. 一般认为,在金属与半导体接触的体系中有三个电子系统:金属、表面状态和半导体. 受表面状态的影响,表面状态与金属和半导体之间会发生电子转移,有电子流入表面状态,产生表面电荷密度,进而对 E_τ 产生影响. 表面电荷密度与接触界面相关,当金属为纳米粒子时,粒子的形状和半径会影响 E_τ. 根据表面状态作用的强弱,存在肖特基(Schottky)和巴丁(Bardeen)两种极限:在巴丁极限下,表面状态起控制作用;而在肖特基极限下表面状态不起作用. 实验表明,通常离子性很强的半导体和绝缘体的势垒高度不受表面状态控制,接近于肖特基极限. 离子性的强弱可用组成元素的电负性差值大小来衡量. Mead 认为[13],在离子性强的半导体中,不同离子的电子间相互作用弱,表面能态分布在接近导带边和价带边处,上面的表面能态未被填充,而下面的表面能态已被填满. 表面费米能级在很大范围内变化时,并不显著改变表面能级中的电荷,这种情形下的 E_τ 由肖特基极限给出,即可表示为

$$E_\tau = \varphi_m - E_A, \tag{9-11}$$

式中 φ_m 为金属逸出功,E_A 为半导体电子亲和势. 因此,在金属微粒与半导体材料的参数都确定的情况下,E_τ 为固定值. 在 Ag-BaO 薄膜中,BaO 为离子晶体,对于 Ag 来说,同样可以认为 Ag 微粒与半导体的界面势垒高度 E_τ 为固定值.

综合以上分析,就 $D(W)$,E_τ,ω_r 等物理意义比较清楚的因素来看,Ag 纳米粒子的细化有利于改善光电子输运条件,增强光电发射能力. 为了进一步确定与纳米粒子半径相关的复合因素对 Ag-BaO 薄膜光电发射性能的影响,人们对固溶胶薄膜中纳米粒子的光电发射公式进行理论讨论[14],为便于讨论,暂不考虑电子透射系数的变化,以不变的平均透射系数 $\overline{D}$ 代替,并将式(9-6)简化为

$$J(h\nu) = A\frac{h\nu}{[(h\nu_r)^2-(h\nu)^2]^2+(\hbar\Delta\omega_{1/2})^2(h\nu)^2} \cdot \int_{E_\tau - E_0}^{\infty} \frac{[E+(E_0-h\nu)]^{1/2}}{[E+(E_0-E_c)]^{1/2}} \frac{E}{\exp\left(\dfrac{E-E_m}{k_B T}\right)+1}\mathrm{d}E, \tag{9-12}$$

式中 A 是包含多个参数的综合系数. 依据 Ag-BaO 薄膜的能带结构(参见图 4-9),以 Ag 纳米粒子内导带底能级为参考点,则光电阈值为 $E_\tau - E_F = 1.7\ \mathrm{eV}$,热发射阈值为 $E_0 - E_F = 1.3\ \mathrm{eV}$,电子亲和势 $E_A = E_0 - E_c = 0.7\ \mathrm{eV}$,费米能级 $E_F = 5.51\ \mathrm{eV}$,于是有 $E_\tau - E_0 = 0.4\ \mathrm{eV}$,$E_c - E_F = 0.6\ \mathrm{eV}$,$E_0 = 6.81\ \mathrm{eV}$. 如果设 $h\nu_r = 2.43\ \mathrm{eV}$(当入射波长为 510 nm 时),$E_m = h\nu - 1.3\ \mathrm{eV}$,$\Delta\omega_{1/2} = 0.6\ \mathrm{eV}$,$T = 300\ \mathrm{K}$,由这些参量数值可以得到与实验符合得很好的 Ag-BaO 薄膜光谱响应理论曲线. 从一般有关固体理论的讨论可知

$$\sigma_0 = N_e e^2 l / m V_F, \tag{9-13}$$

式中 l 是电子的平均自由程,V_F 是电子的费米速度,对 Ag 来说,0 ℃时 $V_F = 1.4 \times 10^8\ \mathrm{cm/s}$,将式(9-13)代入式(9-9)有

$$\Delta\omega_{1/2} = V_F / l. \tag{9-14}$$

对于金属纳米粒子来说,电子平均自由程受到纳米粒子尺度的限制,l 实际上就等于金属纳米粒子的半径. 这样,利用式(9-12)和(9-14),取一系列 l 值就可以计算得到 Ag-BaO 薄膜光谱响应与纳米粒子半径的关系,不过这样得到的是纳米粒子半径对除电子透射系数以外其他各种复杂因素影响的总和,l 值分别取 1.5 nm,3.7 nm,6.2 nm,9.2 nm,18.5 nm 和 37.0 nm 时的计算结果如图 9-6 所示. 图 9-7 给出了图 9-6 中各光谱响应曲线下方面积 S 与 l 值的关系.

从图 9-6 中可以看到,除了纳米粒子半径对电子透射系数的影响,纳米粒子的粒度减小对光电发射影响的总趋势是: 光电发射谱峰宽展宽而峰高降低,即光电流在大范围的边缘波段增大而在峰位处却减小. 光谱响应曲线下方面积 S 对应的是总的积分光电流,显然,总的积分光电流在大范围边缘波段的增大很大程度上被峰位处的高度减小所抵消. 实际上,图 9-7 显示,纳米粒子半径的减小对其他各种

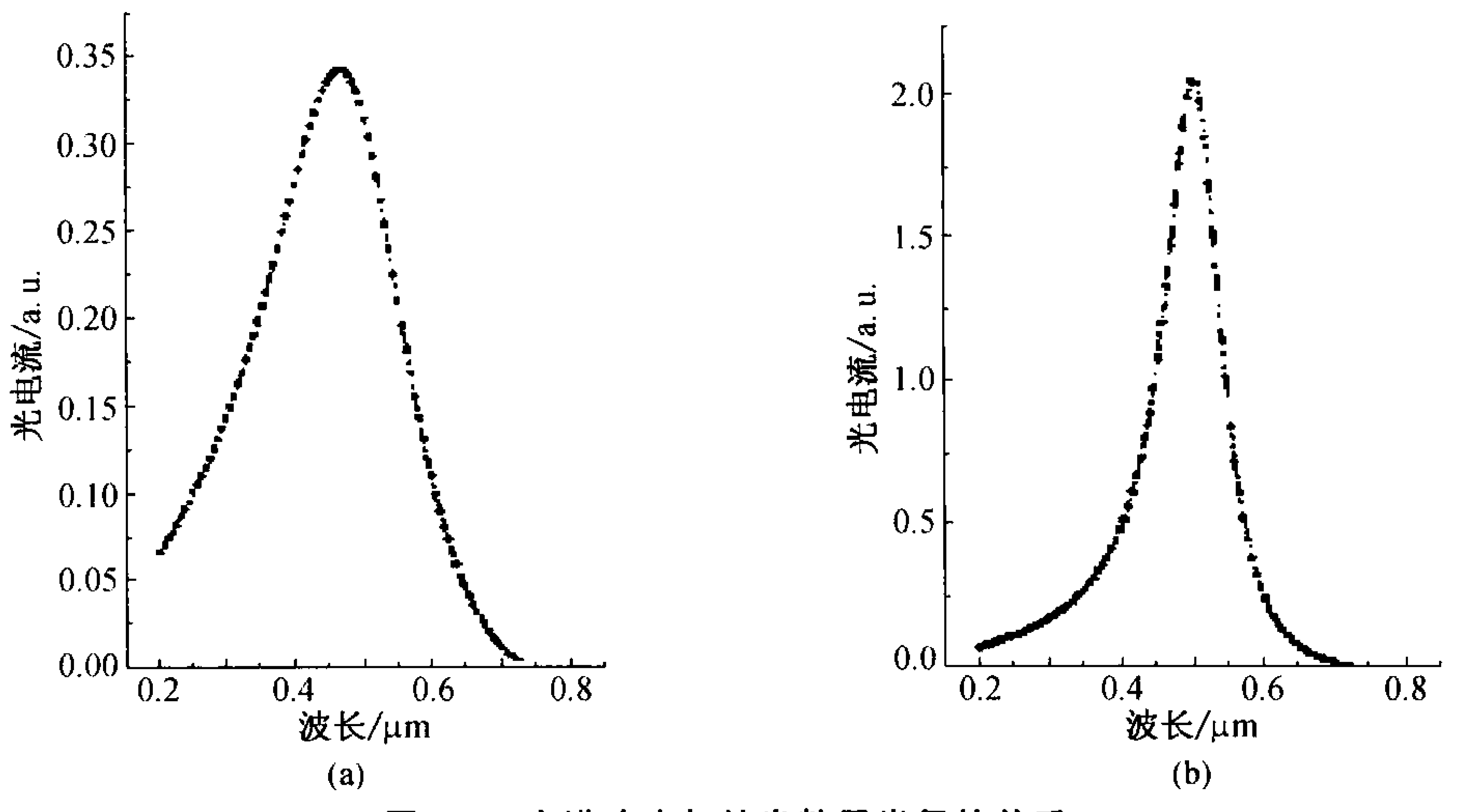


图 9-6 光谱响应与纳米粒子半径的关系

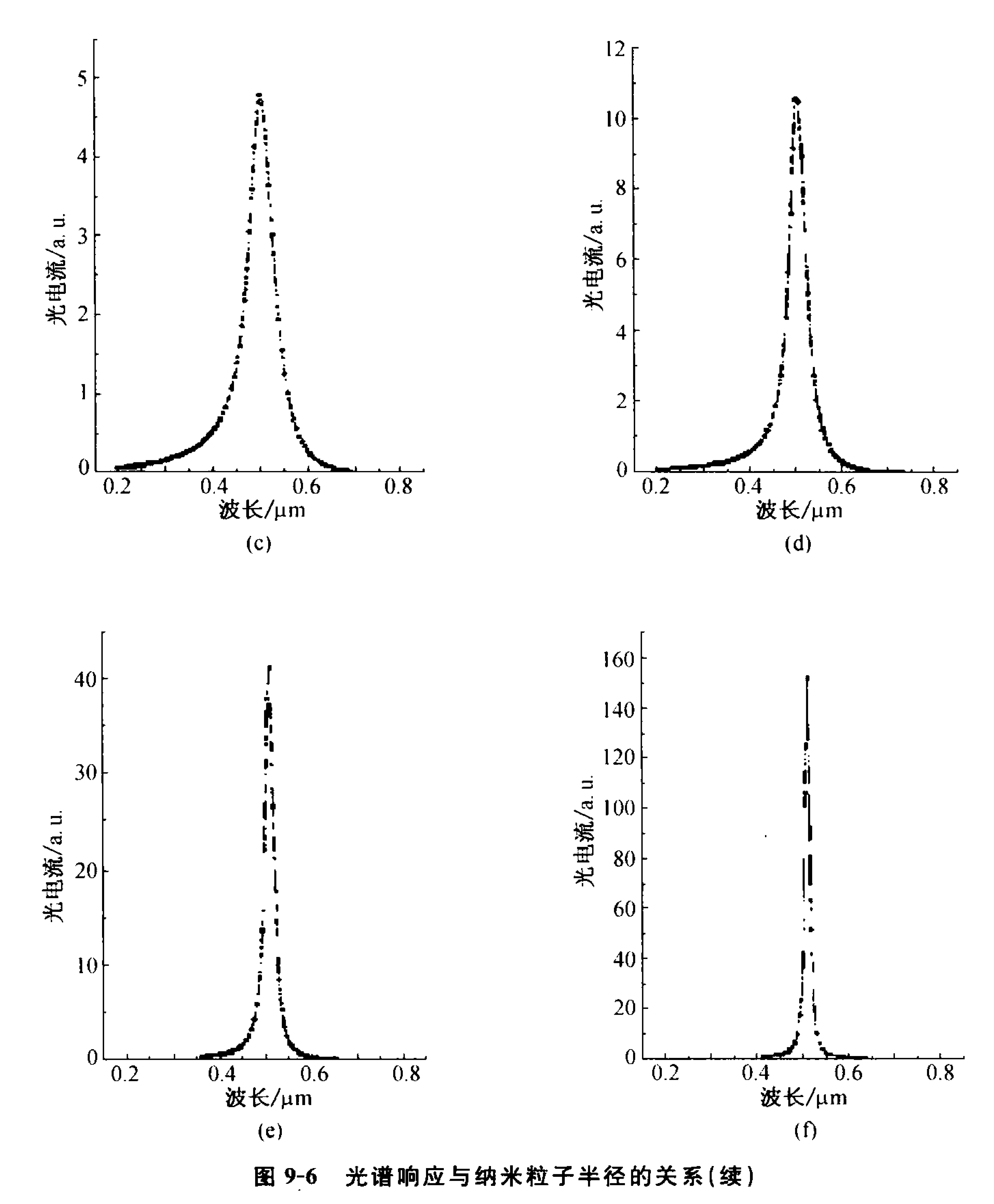


图 9-6 光谱响应与纳米粒子半径的关系(续)

(a) $l=1.5$ nm; (b) $l=3.7$ nm; (c) $l=6.2$ nm; (d) $l=9.2$ nm; (e) $l=18.5$ nm; (f) $l=37.0$ nm

因素影响的总和导致了总的积分光电流单调下降,这就必然抵消了由纳米粒子半径的减小导致电子透射系数增大而引起的光电发射增强,因而纳米粒子的半径减小对光电发射能力总的增强必然是很有限的. 而且,光电发射谱峰展宽而峰高降低的这种变化趋势与我们观测到掺杂稀土后 Ag-BaO 薄膜光电发射峰展宽而峰高也增高的实验结果是不符的,因此,掺杂稀土后 Ag-BaO 薄膜光电发射能力的增强应该另有原因,稀土对 Ag-BaO 薄膜光电发射的增强作用必与稀土与 Ag 之间的相互作用有关. 这一点将在下一节讨论.

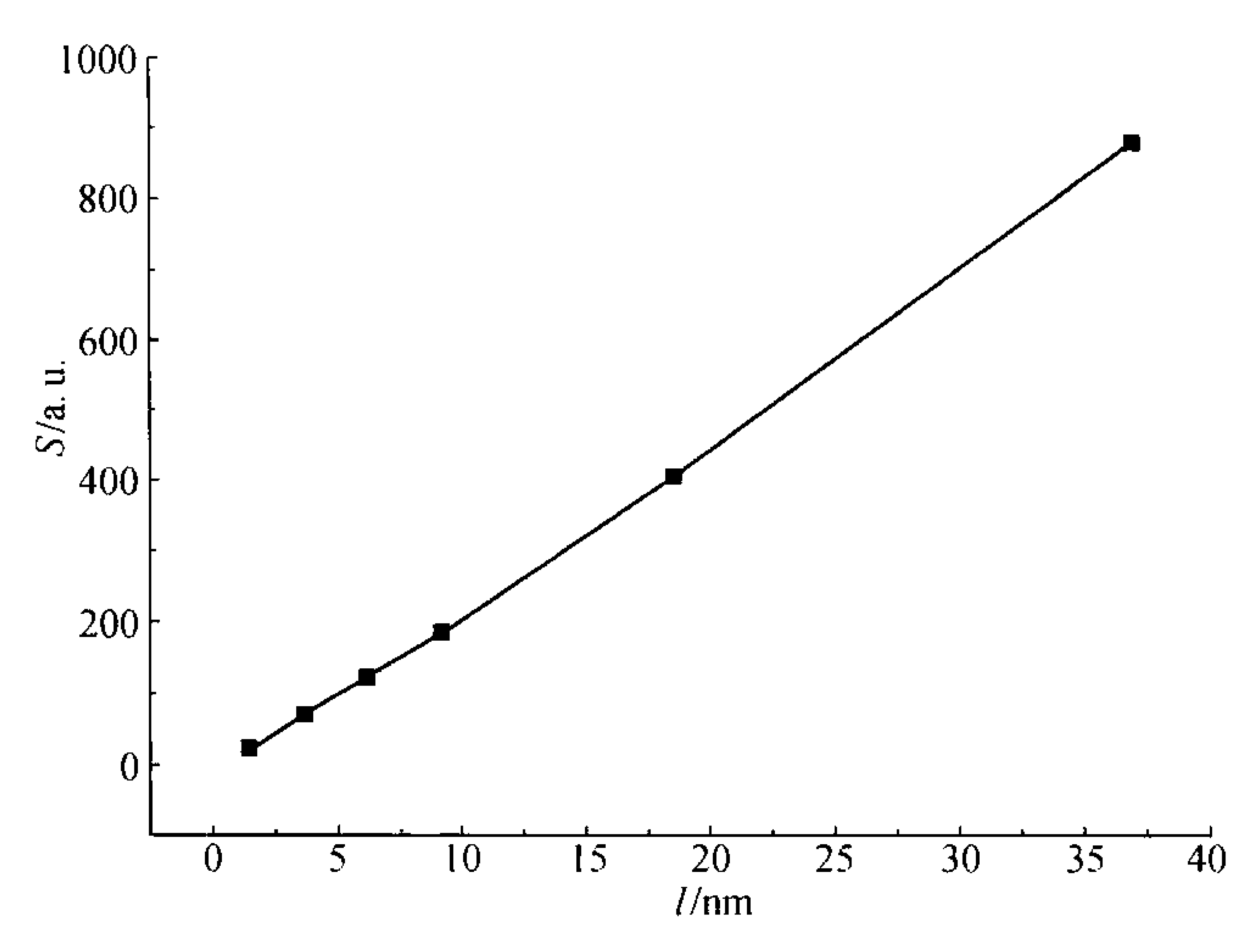


图 9-7 各光谱响应曲线下方面积 S 与 l 值的关系

§9.2 稀土元素在纳米金属粒子-半导体薄膜中的能量传递作用

由于稀土不会与 Ag-BaO 光电发射薄膜中的 BaO 或超额 Ba 发生化学反应，因此稀土对 Ag-BaO 薄膜光电发射的增强作用是与稀土和 Ag 之间的相互作用有关的. 我们知道，稀土元素具有独特的 4f 电子结构，从而产生出丰富的能级，且具有许多亚稳态. 这使它们可以吸收从红外到紫外的各种光波，吸收的能量在一定的条件下可以传递到与稀土原子相近的其他原子，引起某种物理效应，这就是稀土的能量传递作用. 这一作用已经在稀土发光材料和激光材料领域中得到了广泛应用[15~19]. 稀土元素在 Ag-BaO 薄膜中也存在能量传递作用.

9.2.1 稀土与真空蒸发沉积 Ag 纳米粒子的金属间化合[20]

在元素周期表中有很多是金属元素，实际应用中的金属材料却往往并不是纯金属，而大多是合金[21~23]，因为合金通常具有更好的性能. 人们一直都在为寻找性能优异的合金材料而不懈地努力. 为了发展新材料，人们发现在许多材料中添加适量稀土元素能起改善性能的作用，这在实践中已获得相当大的成功[24~27]. 稀土元素的有益作用通常总是与其化学特性联系在一起的，通过与其他元素相互作用而形成各种合金或化合物的过程，对基体材料的性能进行改进. 例如，把稀土 Gd 掺杂到 Ti-44Al 中，Gd 通过与 Ti，Al 之间的合金化，可使合金室温延展性大大提高[28]；又如，在钢中加入稀土，稀土与 S 等杂质化合形成可除钢渣，起到净化钢质、改善性能的作用.

稀土对 Ag-BaO 薄膜光电发射性能的增强产生影响，说明稀土在 Ag-BaO 薄膜体系中的能量传递作用机制也应与稀土和 Ag 之间的相互作用有关，而这种相互作用的结果就是形成合金. 许北雪认为[20]，如果能判明稀土与 Ag 之间在薄膜制

备过程中的相互作用形成了合金，对稀土在 Ag-BaO 薄膜体系中能量传递作用机理的解释就有了基础.

1. **可能性分析**

合金是由两种或两种以上的金属元素或金属元素与非金属元素组成的具有金属性质的物质. 合金有两种相状态或聚集状态：一种是各组元之间的比例关系可以改变的固溶体；另一种是各组成元素的原子百分比可以用化学式表示的中间相，即金属间化合物，但这种化学式一般不符合化学价规律，这是因为中间相原子间的结合方式一般不是单纯的离子键和共价键，而是金属键和它们的混合[29].

合金在形成过程中成为固溶体还是金属间化合物，根据 Hume-Rothery 规则[30,31]，与三个因素有关：原子尺寸因素、化学亲和力因素和电子浓度因素. 如果合金倾向于形成稳定的金属间化合物，就会限制溶质在初级固溶体中的溶解度. 形成金属间化合物的倾向性越大，固溶度越小；换句话说，固溶度越小，即标志着形成金属间化合物的倾向性越大.

对于原子尺寸因素，当原子半径不同的两种金属形成固溶体时，晶格要发生畸变，两种原子的尺寸相差越大，则对形成固溶体越不利. Hume-Rothery 规则指出，如果两金属原子半径差超过 15%，就很难形成固溶体. 以 r_1 和 r_2 分别表示组成溶剂和溶质的两种原子的半径，则形成金属间化合物的原子尺寸因素 δ 应满足

$$\delta = \frac{|r_2 - r_1|}{r_1} > 0.15. \tag{9-15}$$

化学亲和力因素由两种元素的电负性的大小来标志，如果组成合金的两种元素的电负性相差较大，则它们倾向于形成稳定的金属间化合物. 两种元素的电负性相差越大，所形成的金属间化合物越稳定，固溶度也越小. Darken 和 Gurry [32] 提出了一种估计各种金属互溶度大小的方法，他们先以原子半径为横坐标，电负性为纵坐标，作出各金属的代表点；再以溶剂金属的代表点为中心作椭圆，在横轴上的相对原子半径差为±15%，在纵轴上的电负性差为±0.4. 这样，在椭圆内的金属做溶质时，可有一定的固溶度，而那些位于椭圆外的金属则不能固溶到该溶剂金属中. Wagner 等[33]收集并比较了 1455 个合金系统的固溶度实验数据，证实其中 75%的系统与 Darken-Gurry 图预言的结果一致，特别是对稀土金属非常成功. 因此，形成稳定金属间化合物电负性 ψ 的判据可表示为

$$\Delta\psi = |\psi_2 - \psi_1| \geqslant 0.4, \tag{9-16}$$

式中 $\Delta\psi$ 为两种元素的电负性差，ψ_1 和 ψ_2 分别表示组成溶剂和溶质的两种原子的电负性.

如果原子尺寸因素和化学亲和力因素都对固溶有利，也就是说两者的数值都很小，那么固溶限度将主要取决于电子浓度因素. 电子浓度定义为价电子数与原子

数的比值,价电子数 n 为

$$n = (1 - x)Z_1 + xZ_2, \tag{9-17}$$

式中 x 是合金中两组元的原子比例,Z_1 和 Z_2 分别是 1 和 2 两种组元的原子价态.

就银镧二元体系而言,La 和 Ag 原子半径分别为 0.1877 nm 和 0.1444 nm[34],由式(9-15)可得

$$\delta = \frac{|0.1877 - 0.1444|}{0.1444} \approx 0.3 > 0.15,$$

即 La 和 Ag 原子半径相差约 30%,满足形成金属间化合物的原子尺寸因素判据. La 和 Ag 的电负性分别为 1.1 和 1.93[34],由式(9-16)可得

$$\Delta\psi = |1.93 - 1.1| = 0.83 > 0.4,$$

即银镧二元体系也满足形成稳定金属间化合物的电负性判据. 因此稀土 La 与 Ag 之间形成金属间化合物的倾向性很大. 实际上,早在 20 世纪 60 年代人们就已经知道银镧金属间化合物的存在,并对其组成和结构进行了研究[35],但当时可能是因为没有找到银镧金属间化合物的合适用途而没有引起广泛的注意. 已有的研究结果表明[36],银镧金属间化合物有 AgLa,Ag_2La,$Ag_{51}La_{14}$ 和 Ag_5La 四种形式. 银镧二元体系的相图由图 9-8 给出,图中横坐标 x_{La} 是 La 在二元体系中的体积分数.

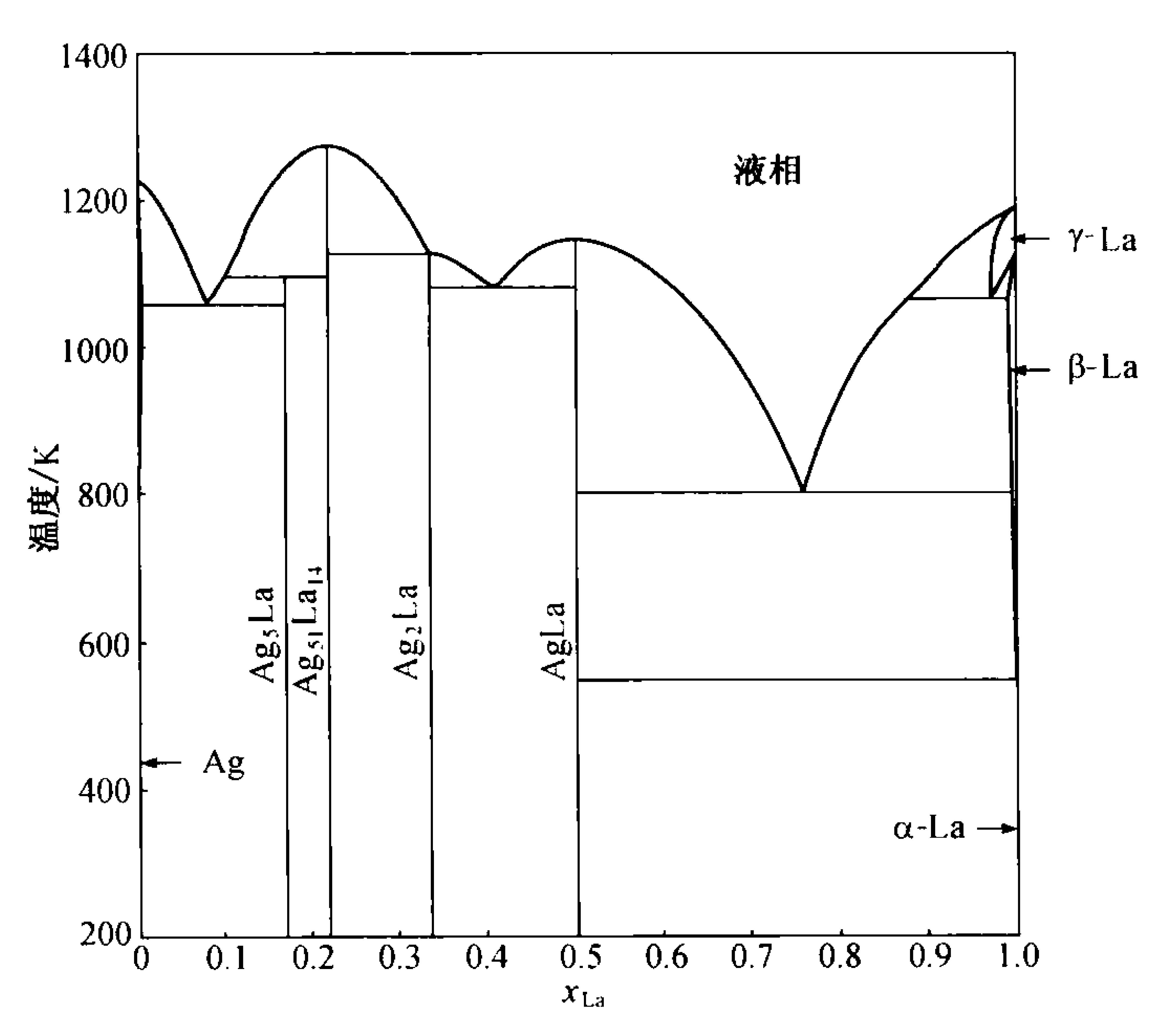


图 9-8　银镧二元体系的相图

金属间化合物通常是在高温中以一定的平衡条件形成的,足够的高温和充分的溶合是基本的条件. 在真空沉积的条件下能否形成金属间化合物并不是显而易

见的，对此可作如下分析：在真空蒸发时，金属原材料被加热到熔融状态而气化逸出，这与高温熔融状态是相似的. 另据文献报道[37]，用质量分析仪和光谱分析法的研究表明，在真空蒸发时金属几乎都是以单原子的形态逸出的，这些原子在真空中经过绝热飞行过程入射到沉积基底，因此必然保持着逸出时的过热状态. 而作为单原子或原子团在基底表面徙动、碰撞结合时，由于是在原子和原子团尺度的溶合，其溶合的程度就会较好；且以单原子或大比表面积的原子团形式与其他原子或原子团碰撞结合，其化学活性比块体的要大得多，所以在真空蒸发沉积条件下形成金属间化合物的基本条件是具备的.

2. 成分分析

电子衍射分析可在 TEM 中完成. 图 9-9 是纯 Ag 样品的电子衍射图像，衍射呈多晶结构的环状. 经 X 射线粉末衍射(XRD)值标定，表 9-2 中相对强度由 A,B,C 依次减弱，D 与 C 的强度大致相同. 对含稀土 La 的 Ag 样品电子衍射图像如图 9-10 所示. 比较图 9-10 与图 9-9 可以看到，Ag 的衍射中的多晶环依然存在，说明 Ag 仍然聚集在一起，TEM 形貌像中的纳米粒子仍可以认为是 Ag 纳米粒子；而图 9-9 比图 9-10 多了一些弥散的非晶成分，由于样品中只有 Ag 和 La 两种元素，故可以认为，稀土 La 应与这些非晶成分相关.

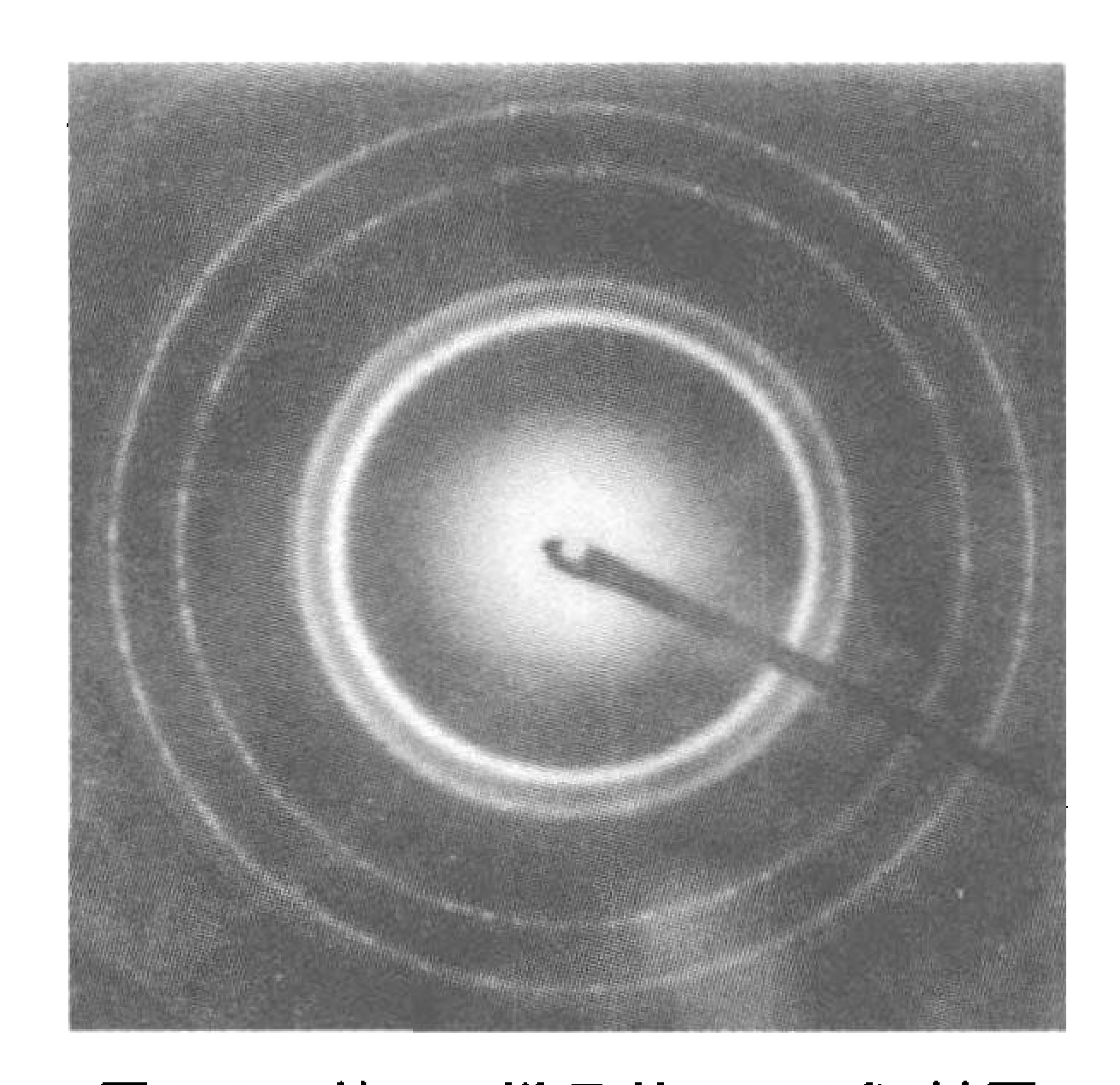


图 9-9 纯 Ag 样品的 TEM 衍射图

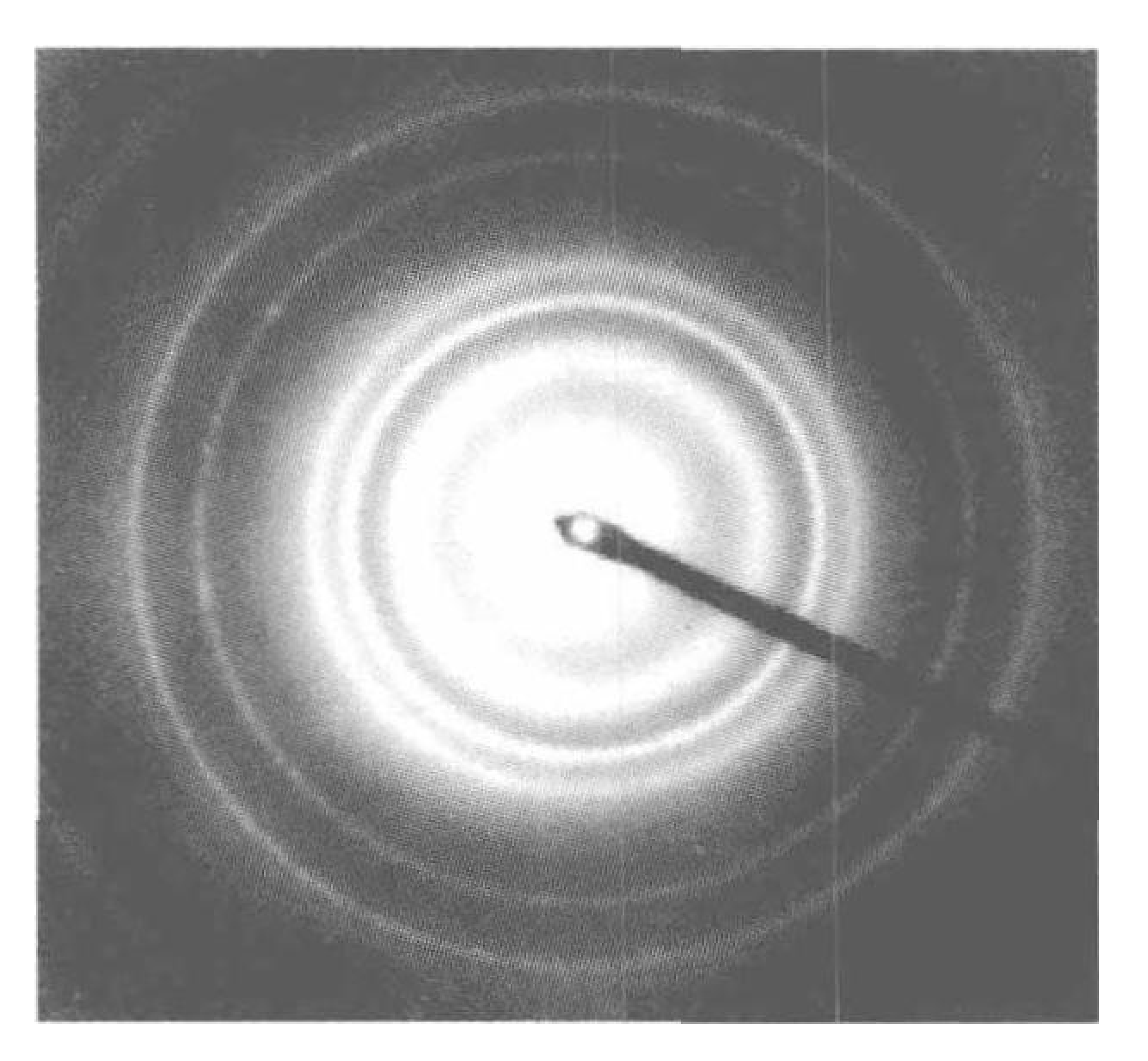


图 9-10 含稀土 La 的 Ag 样品 TEM 衍射图

表 9-2 纯 Ag 样品电子衍射环的标定

相对强度	A	B	C	D
晶面密勒指数 h,k,l	1,1,1	2,0,0	2,2,0	3,1,1
衍射环半径 R/mm	8.93	10.33	14.63	17.06
计算的原子间距 d/nm	0.2362	0.2047	0.1443	0.1236
Ag 的 X 射线衍射 d/nm	0.2359	0.2044	0.1445	0.1231

对样品进行 XRD 分析，图 9-11 是纯 Ag 样品的 XRD 图，图中有四个窄峰，表 9-3 是相关数据. 从该表可知，除去系统误差，实验值与标准的 Ag 峰位基本一致，表明纯 Ag 呈晶态，这个结果与电子衍射分析结果是一致的. 此外，在 XRD 分析谱中还存在玻璃基底形成的宽峰，这是由于样品薄膜很薄，在 X 射线作用下玻璃基底也参与形成峰所致. 图 9-12 是预沉积 La 后再沉积 Ag(与纯 Ag 样品中 Ag 量完全相同)的样品的 XRD 图. 有趣的是，Ag 的衍射峰没有出现，只有玻璃基底的宽峰，这正是 Ag 纳米粒子被细化所致. 在没有稀土 La 的玻璃基底上，Ag 纳米粒子容易相互团聚而形成大粒子或迷津结构，晶态结构比较明显，因而 XRD 图(参见图 9-11)中有衍射峰出现；当稀土 La 的存在，使 Ag 纳米粒子细化后，长程有序的晶态结构就变得不很明显了，而 XRD 的分辨能力比 TEM 的弱，加上样品薄膜很薄，玻璃基底的影响很强，因而 Ag 的衍射峰没有明显出现(参见图 9-12). 与稀土 La 相关的成分呈非晶态，这与 TEM 衍射结果是一致的.

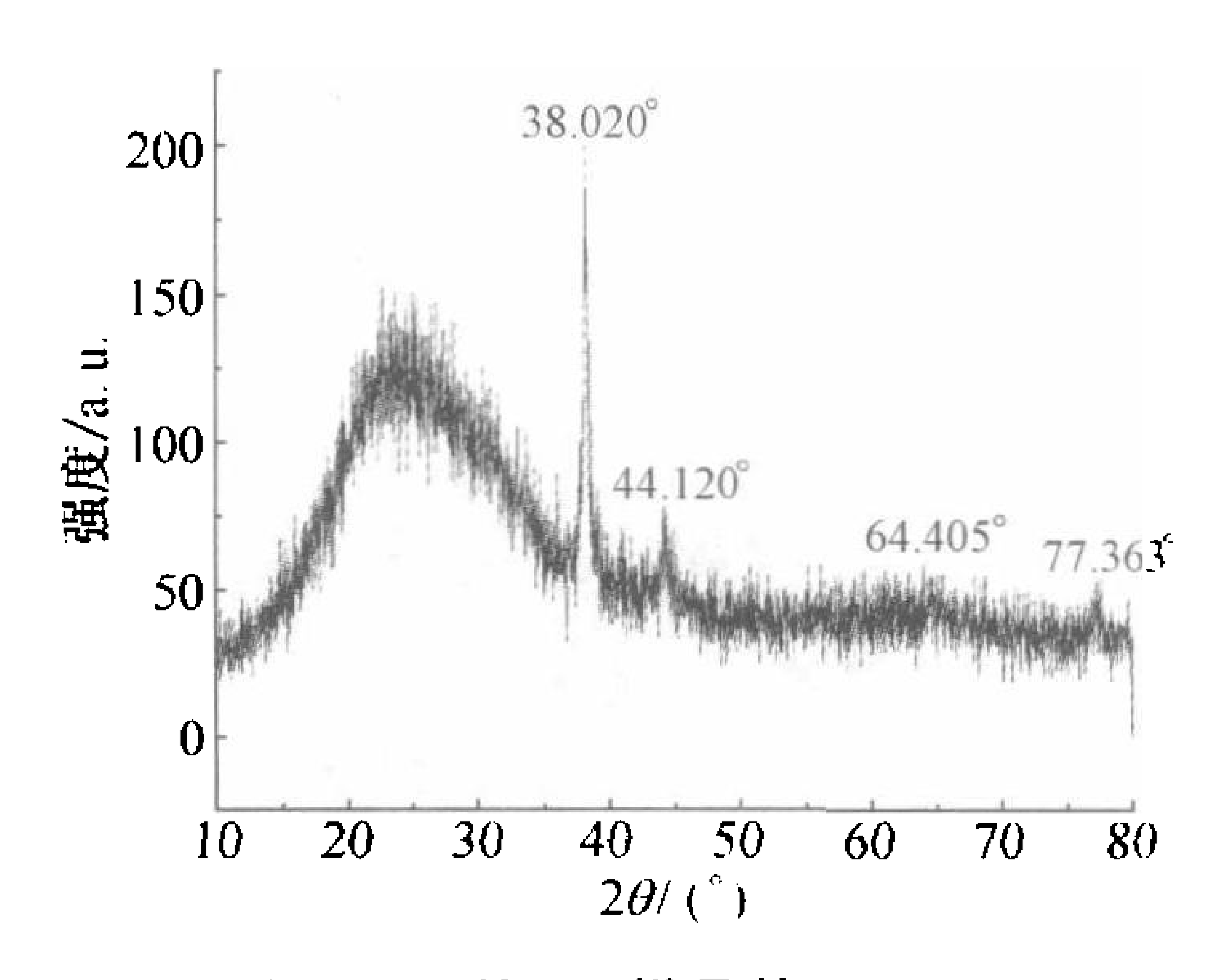


图 9-11　纯 Ag 样品的 XRD 图

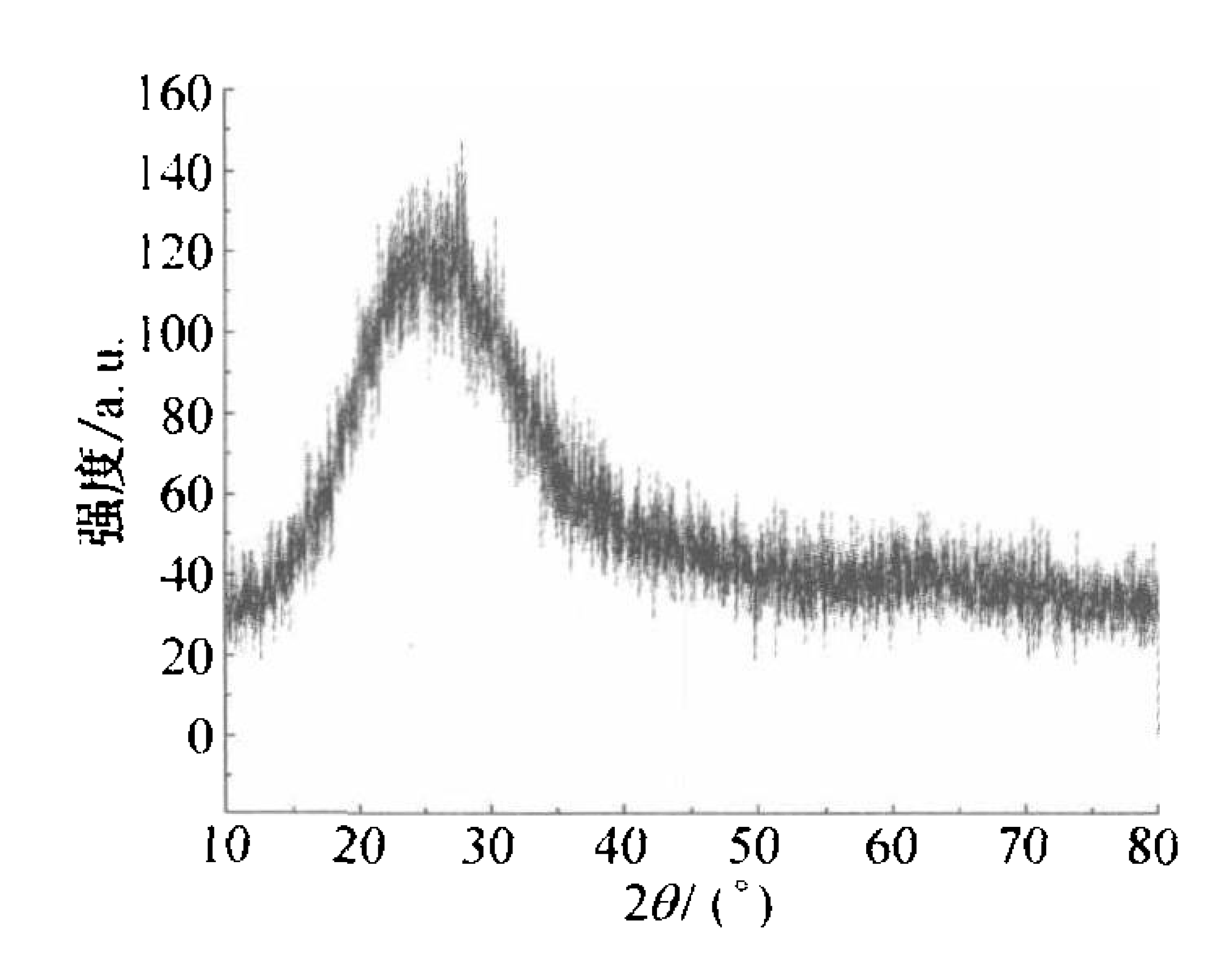


图 9-12　含稀土 La 的 Ag 样品 XRD 图

表 9-3　纯 Ag 样品的 XRD 分析

归一化相对强度 I	100	45	22	22	6
Ag 标准 2θ /(°)	38.201	44.397	64.590	77.602	81.756
实验 $2\theta'$/(°)	38.020	44.120	64.405	77.363	—

在原子中的内层电子受到原子核的库仑引力和核外其他电子的斥力作用，任何核外电荷分布的变化都会影响对内层电子的屏蔽作用. 当外层电子密度减小时，屏蔽作用减弱，内层电子的结合能增加；反之，结合能减小. 当原子周围的化学环境发生变化时，原子核外的电荷分布将发生变化，内层电子的结合能也将相应地变化，这就是化学位移现象，在光电子能谱图上可以看到内层电子结合能的谱峰位移. 如果在真空沉积的条件下 Ag 与稀土 La 之间形成了金属间化合物，Ag 原子周围的化学环境将与 Ag 单质的不同，因此在光电子能谱图上应可以看到内层电子

结合能的谱峰变化．为验证稀土 La 与 Ag 之间的相互作用，将真空蒸积在 ITO 导电玻璃基底上的纯 Ag 和 Ag-La 样品作 XPS 分析[20]．

图 9-13 是经过平滑处理的纯 Ag 样品的 3d 轨道结合能谱图．考虑到仪器误差，用 C 的 1s 结合能 284.8 eV 进行校正，Ag 的 $3d_{5/2}$ 峰位为 368.2 eV，$3d_{3/2}$ 峰位为 374.1 eV，与文献[38]中的标准值是一致的．图 9-14 是经过平滑处理的、预蒸积了稀土 La 的 Ag 样品的 3d 轨道结合能谱图．可以看到，纯 Ag 样品的每个单峰在图 9-14 中各分裂为三个子峰，用 C 的 1s 结合能进行校正后，其中 $3d_{5/2}$ 峰分裂为 367.1 eV(*A* 处)，368.2 eV(*B* 处)和 369.4 eV(*C* 处)三个峰．主峰 368.2 eV 与标准纯 Ag 样品的 $3d_{5/2}$ 峰相同，这表明薄膜中的 Ag 主要是单质成分．*C* 处的峰可能是携上震激(shake-up)伴峰，因为 Ag 在形成银镧金属间化合物时有可能失去 3d 轨道电子而成为开壳层系统；也可能是由原子簇芯层位移效应形成的，因为在样品制备过程中，有粒度不到 1 nm 的原子簇存在．至于 *A* 处的峰，文献[38]中没有银镧金属间化合物的数据，也没有与之对应的已知峰；由图 9-13 可知，在实验条件下沉积纯 Ag 是不会引入化学位移的，但当稀土引入后却出现了化学位移，而在真空沉积的环境中又不可能有别的元素与 Ag 发生化学反应，因此认为 *A* 峰就是银镧金属间化合物峰．这说明在真空沉积的条件下，稀土 La 与 Ag 之间的确形成了金属间化合物．根据图 9-14 中 *A*，*B* 两峰(即银镧金属间化合物峰与单质 Ag 峰)的峰高比为 2：3，样品中的银镧含量比约为 2.5：1，以及银镧二元体系的相图(参见图 9-8)，可以得出金属间化合物的具体形式应当是 AgLa．Ag 的 $3d_{5/2}$ 的 *A*，*B* 两峰的峰高比说明，40%的 Ag 与 La 形成了银镧金属间化合物 AgLa．掺杂稀土使 Ag-BaO 薄膜光电发射能力增强的机制应当同稀土与 Ag 金属间化合物的形成密切相关．

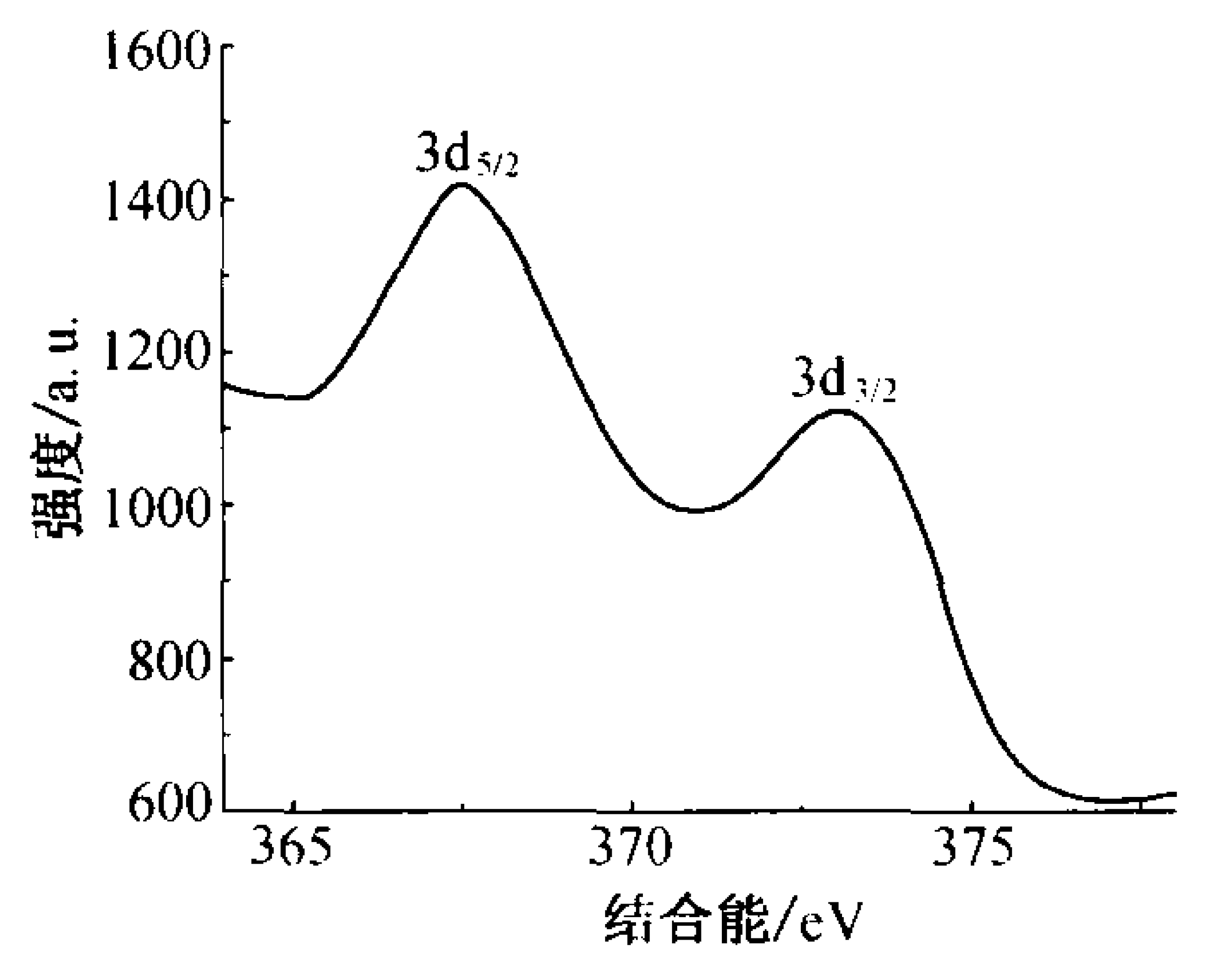


图 9-13 纯 Ag 样品的 3d 轨道结合能

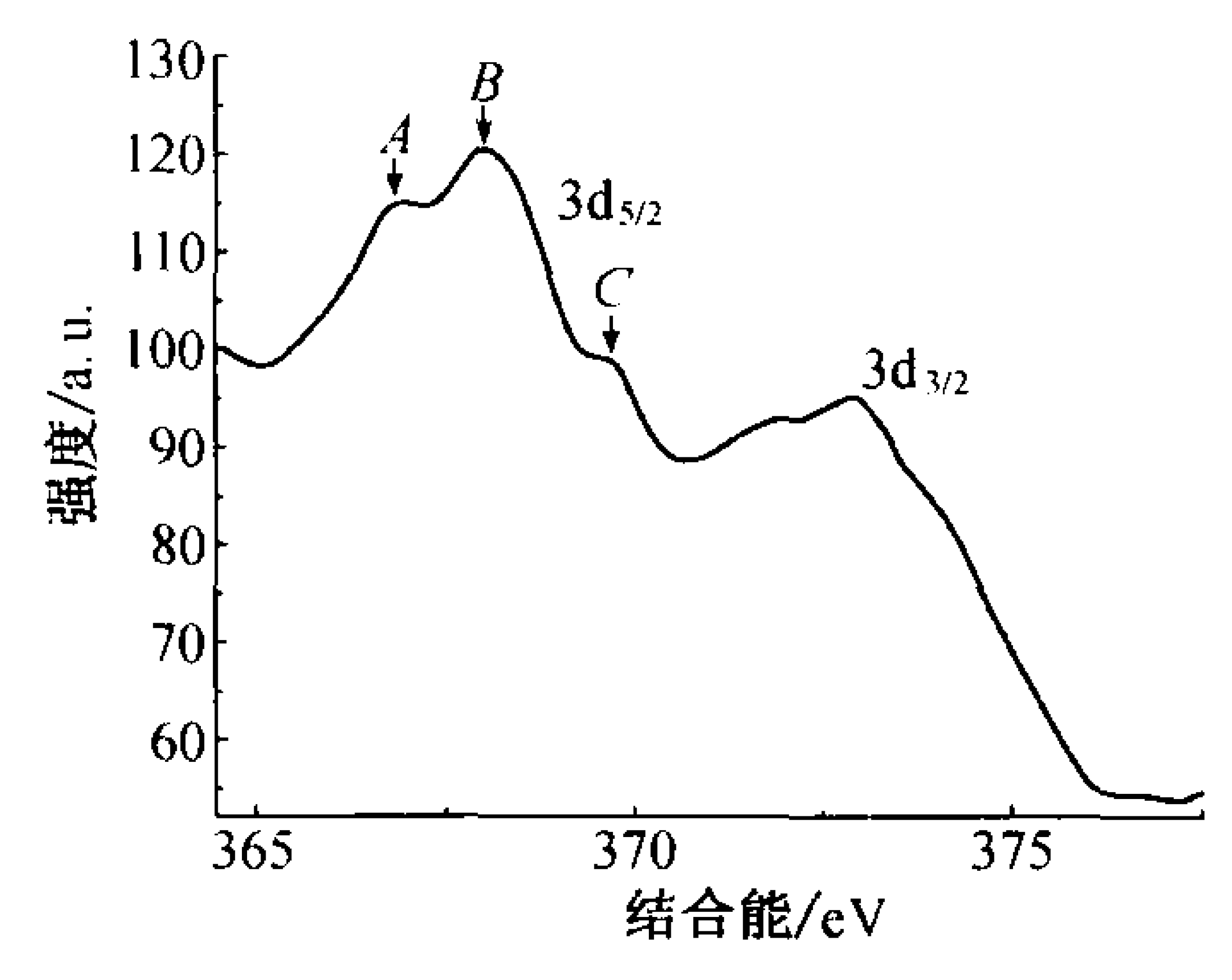


图 9-14 含稀土 La 的 Ag 样品的 3d 轨道结合能

以费米能级为基准的内层能级的结合能 E_b 可表示为[39]

$$E_b = h\nu - E_k, \tag{9-18}$$

式中 $h\nu$ 为光子能量，E_k 为光电子动能．当原子在不同的环境中时，应该再考虑电子的化学势 μ 的影响，内层能级的结合能 E_b 可表示为

$$E_b = h\nu - E_k - \mu. \tag{9-19}$$

当金属形成合金时，内层能级结合能的变化用费米能级为基准来测量，可表示为[40]

$$\Delta E_b = -\Delta\mu + \Delta E + \Delta eV + f(\Delta q) + f(\Delta V), \tag{9-20}$$

式中 $\Delta\mu$ 是形成合金时化学势的变化，ΔE 是形成合金时弛豫能量的变化，ΔeV 是由于合金中周围原子带有电荷而引起的终态空穴的电势变化，$f(\Delta q)$是电荷迁移项，$f(\Delta V)$是原子体积变化的函数．不过，式(9-20)中的大多数项还不能确定，其中 $-\Delta\mu$ 项是解释合金中化学位移的主要来源，对于简单的金属，μ 的计算已有进展[41]，例如对 Au-Sn 合金的 $\Delta\mu$ 作过计算．然而直到现在，对过渡金属仍然没有一个可靠的处理．银镧合金作为一种研究得很少的合金则更是如此，但是可以从 Ag 的 3d 轨道结合能变化定性地确认银镧金属间化合物的存在．

9.2.2 稀土金属及其化合物的 4f 能级

稀土元素的独特之处在于其 4f 能级，稀土元素在 Ag-BaO 薄膜中存在特殊的能量传递作用也与稀土独特的 4f 能级相关．

图 9-15 是 Crecelius 和 Eastman 等[42,43]给出的几种稀土金属和化合物的价带电子能谱图．图中显示，稀土金属的 4f 能级位于费米能级 E_F 下方附近 5 eV 以内[参见图(a)]，几种稀土化合物的 4f 能级也都在费米能级附近[参见图(b)]．其他实验结果[44]也都显示，稀土金属和金属性化合物的 4f 能级一般位于费米能级下方 5 eV 以内，部分局域化且与导带部分耦合．如前文所述，在 Ag-BaO 薄膜中掺入稀土，根据真空沉积的条件以及 Hume-Rothery 规则的原子尺寸因素判据和化学亲和力因素判据[45]，稀土与 Ag-BaO 薄膜中的 Ag 将形成金属性的稀土与 Ag 的金属间化合物，因此，有理由认为，在 Ag-BaO 薄膜中，稀土与 Ag 金属间化合物的 4f 能级也是位于费米能级下方附近，部分局域化且与导带部分耦合．

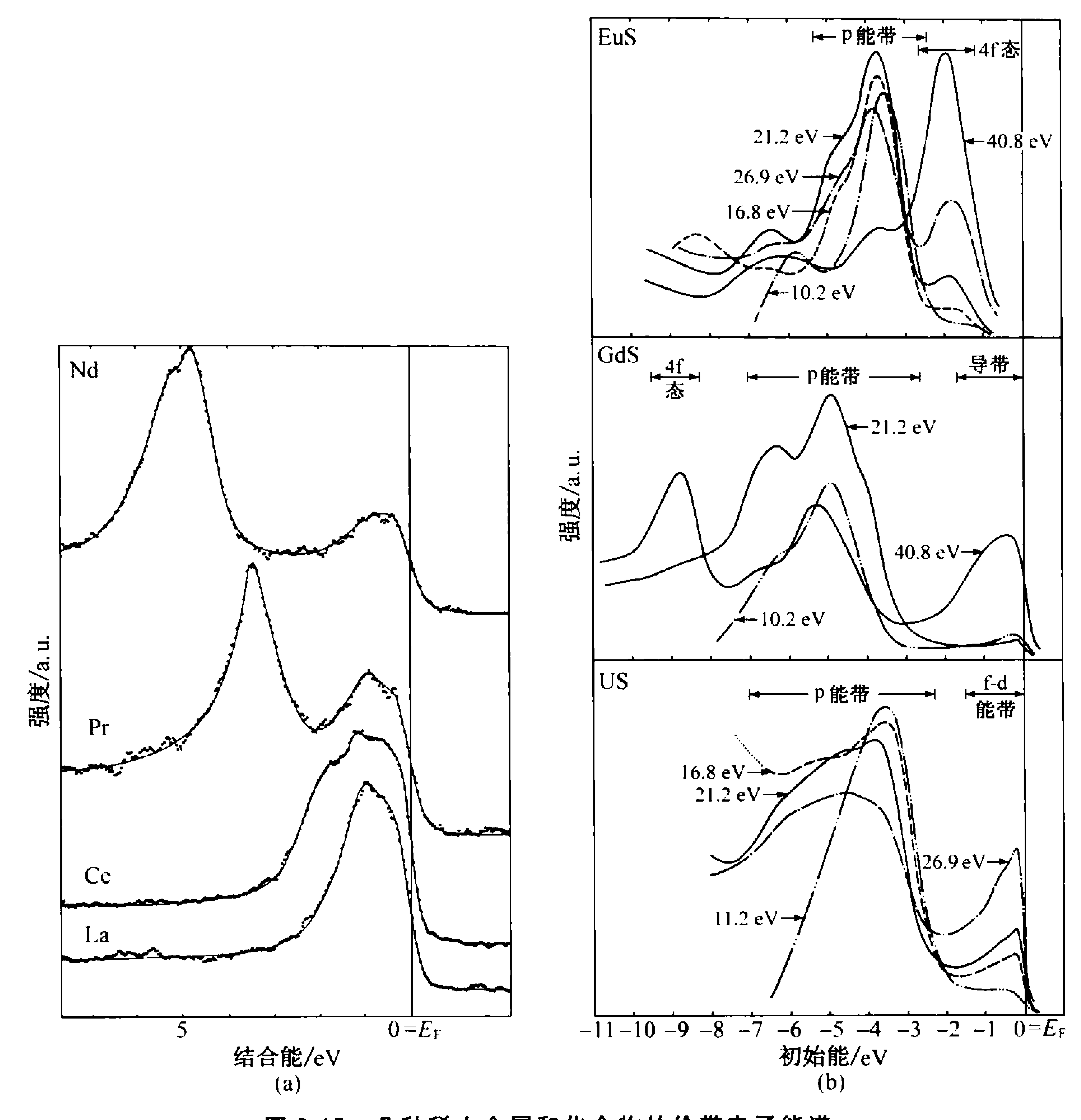


图 9-15 几种稀土金属和化合物的价带电子能谱

9.2.3 Ag-BaO 薄膜中稀土与 Ag 金属间化合物的能量传递模型

稀土与 Ag-BaO 薄膜中的 Ag 形成稀土与 Ag 的金属间化合物，这种紧密结合的状态为稀土的能量传递作用创造了条件. 然而，值得注意的是，稀土与 Ag 之间相互作用的是金属键，这与一般含有稀土的材料(稀土是以离子键结合，处于离子化合物的状态)是不同的，所以其能量传递的作用方式也是不同的.

Gunnarsson 等[46]在用 Anderson 模型处理稀土元素 Ce 的化合物的芯能级 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线吸收谱(X-ray absorption spectrum，简称 XAS)以及价带光电子能谱等大量实验结果时发现，虽然 Ce 只含有一个 4f 电子，但只有当

4f 能级的占据率较大时，才能合理地解释所有实验结果. 他们给出的 4f 能级的占据率大于 0.7，4f 能级与导带的耦合能约为 0.1 eV. 稀土与 Ag 的金属间化合物的电子结构图像也是如此，故我们可以提出以下能量传递模型：通常情况下，有电子进入到稀土的 4f 能级，当受到入射光激发时，这些 4f 能级的电子将吸收光子能量跃迁进入导带；而当电子弛豫回到 4f 能级时，释放的能量便传递给 Ag，使 Ag 的光电发射特性得到加强. 由于 4f 能级与导带之间的能量宽度在 5 eV 之内，故吸收和传递的能量覆盖可见光波段；又由于 4f 能级占有一定的能量宽度，而导带中是连续的能级，因而稀土吸收和传递的能量表现为宽带效应，这就是稀土的光电发射增强表现为在整个观测波段都有所增强的宽带效应的原因. 另外，人们注意到增强效应大体表现为"蓝强"的特点，即在短波方向比在长波方向要显著一些. 这种增强效应的"蓝强"现象可由 4f 电子的光吸收截面随入射光子能量变化而变化的特点来解释. 图 9-16 是 Eastman[43] 给出的电子的光吸收截面与入射光子能量的关系曲线. 从图中可以看到，在 5 eV 以下，4f 电子的光吸收截面随入射光子能量的增加而

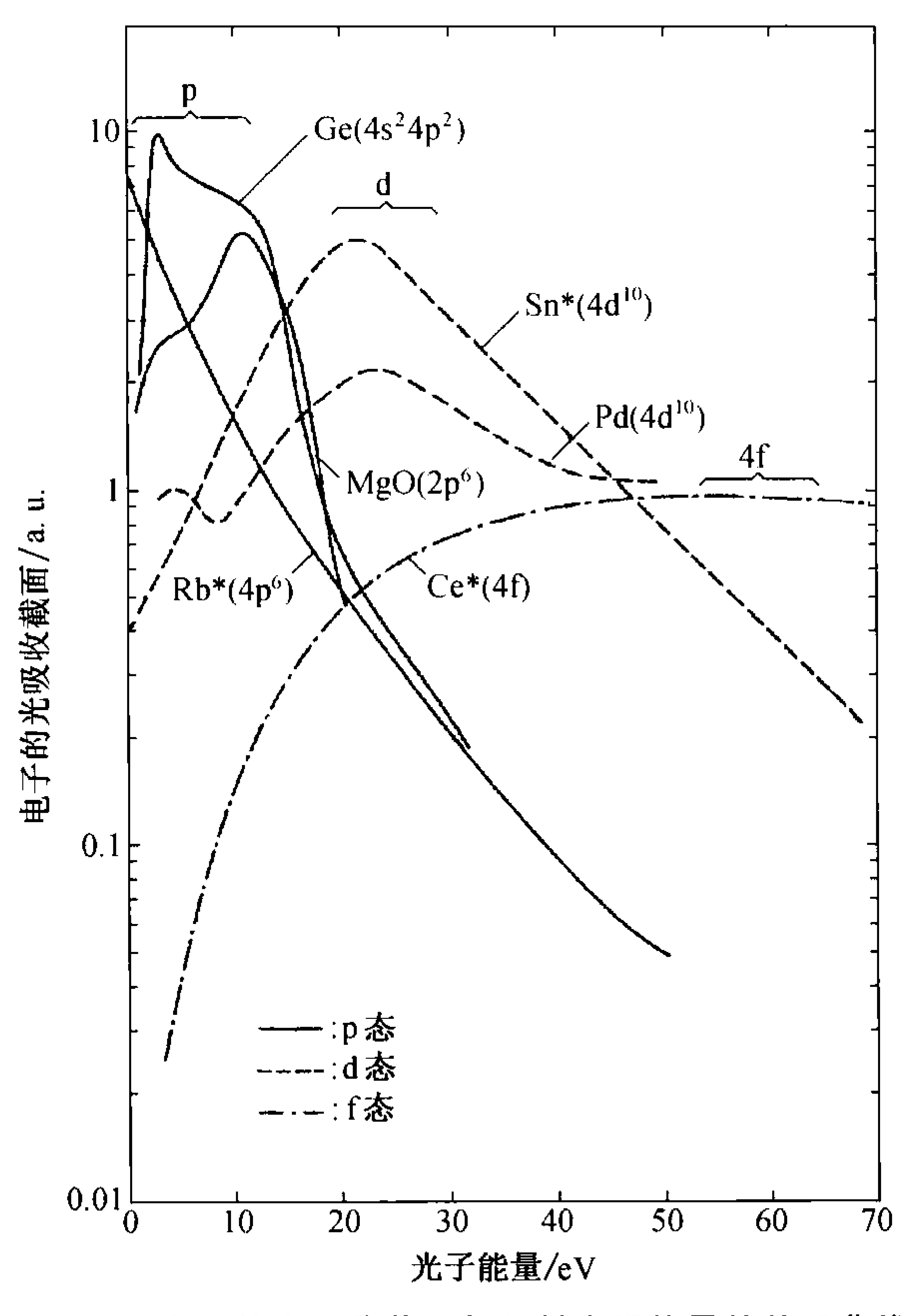


图 9-16 电子的光吸收截面与入射光子能量的关系曲线

增大，即入射光子能量越大，4f 电子越容易吸收. 因此，当 Ag-BaO 薄膜被掺入稀土后，由于在光的短波长段吸收增加较多，能量传递后短波方向的光电发射表现得也就强一些.

§9.3 稀土元素对真空蒸发沉积 Ag 纳米粒子的细化作用[47]

人们早已发现，在许多材料的应用中，细小均匀的晶粒组织可使材料的综合性能提高，例如在航空航天材料钛铝基合金中，细小均匀的双相组织有利于提高合金的室温延展性[48]. 随着纳米技术的出现，更多奇特的纳米性质被人们发现，比如在通常情况下呈现脆性的陶瓷材料，当其组成微粒的粒度减小到纳米数量级时，陶瓷竟呈现出韧性[49]. 实际上，由于纳米粒子尺度小，可与电子的德布罗意波长、超导相干波长及激子玻尔(Bohr)半径相比拟，电子被局限于一个体积十分微小的纳米空间，输运受到限制，电子自由程很短，局域性和相干性增强，量子尺度效应十分显著，这使得纳米粒子的光、电、热、磁等性质与常规块体材料的不同，如量子尺寸效应[50~53]、小尺寸效应[54]、表面效应[55]、宏观量子隧道效应[56]、库仑阻塞与量子隧穿效应[57]、介电限域效应[58]等. 纳米材料在冶金、化工、轻工、电子和国防等领域得到了广泛的应用[59~61]. 人们很早就发现稀土元素在某些材料中具有细化晶粒的作用，例如，在 Ti-44Al 合金中加入 0.15%的 Gd，合金晶粒尺寸由 1180 μm 减小到 140 μm[62]；又如，把少量的 La(质量分数为 0.1%)掺入铝青铜(合金成分：质量分数为 8.0%的 Al，质量分数为 1.0%的 In，质量分数为 0.5%的 Ni)，可使含镍铟的铝青铜的晶粒尺寸明显减小，晶粒尺度由 82 μm 减小到 57 μm[63]. 实际上，稀土元素作为晶粒细化剂在有色和黑色金属工业中已经得到应用[64].

稀土元素对真空蒸发沉积 Ag 纳米粒子有细化作用，这是稀土在纳米尺度的细化作用，它与稀土元素作为晶粒细化剂在有色和黑色金属工业中应用时的情况不同，细化作用的机理也是不同的. 研究稀土元素对真空蒸发沉积 Ag 纳米粒子细化作用的机理，可为制备新的纳米材料提供有益的参考.

9.3.1 稀土对真空蒸发沉积 Ag 纳米粒子的细化现象

在 Ag-BaO 薄膜中，由于稀土和 Ba 的电负性分别为 1.1～1.3 和 0.9[34]，表明 Ba 的化学特性比稀土活泼，稀土无法与 BaO 介质中的 Ba 争夺 O 原子；且根据 Hume-Rothery 规则，稀土与 Ba 形成金属间化合物的倾向性也很小. 因此，稀土只能以物理或化学方式吸附于介质表面，而不会与介质发生反应. 稀土的细化作用必然同稀土与 Ag 之间的相互作用有关，即稀土和 Ag 之间的相互作用对 Ag 纳米粒子的粒度产生影响. 如果这一分析是正确的，那么稀土对 Ag 纳米粒子的细化作用

在其他介质上也应同样存在.为验证这一判断,需要研究真空蒸发沉积在基底上的纯 Ag 纳米粒子在掺杂稀土 La 前后的变化.

图 9-17 是以方华膜为支持膜的纯 Ag 样品的 TEM 形貌像.可以看到形貌特征为:由两三个直径为 10 nm 左右的小粒子组成大的粒子团,而大的 Ag 粒子团之间又连在一起,组成长条形或树枝形的半迷津结构;几乎没有直径为 10 nm 左右的单个小 Ag 粒子,只有少量粒度为 20～30 nm 的大粒子团,这与 Ag 纳米粒子在 Ag-BaO 薄膜中的形貌(参见图 9-4)是相似的.图 9-18 是先在方华膜上预蒸积少量稀土 La,然后再蒸 Ag 的样品 TEM 形貌像,其一般形貌特征与纯 Ag 的完全不同:视野中不再有粒度为 20～30 nm 的大粒子团和半迷津结构,而全是直径为 10 nm 左右的小 Ag 粒子;粒子分布均匀,且粒子间相互独立,很少连接,这与掺杂稀土 La 的 Ag-BaO 薄膜中的 Ag 纳米粒子形貌(参见图 9-5)相似.比较图 9-17 和图 9-18 可以证实,稀土 La 对 Ag 纳米粒子有明显的细化作用.

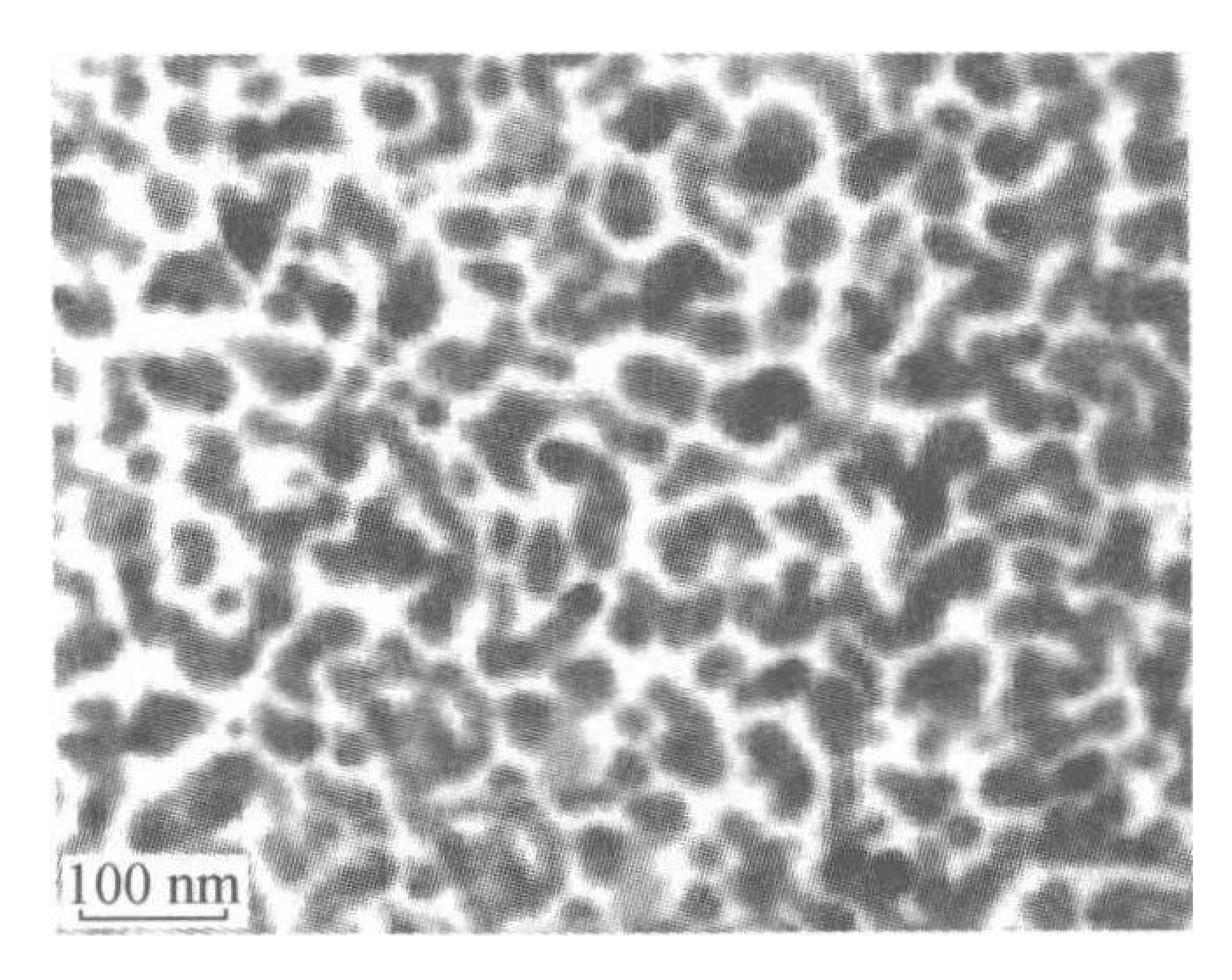


图 9-17 纯 Ag 样品的 TEM 形貌像

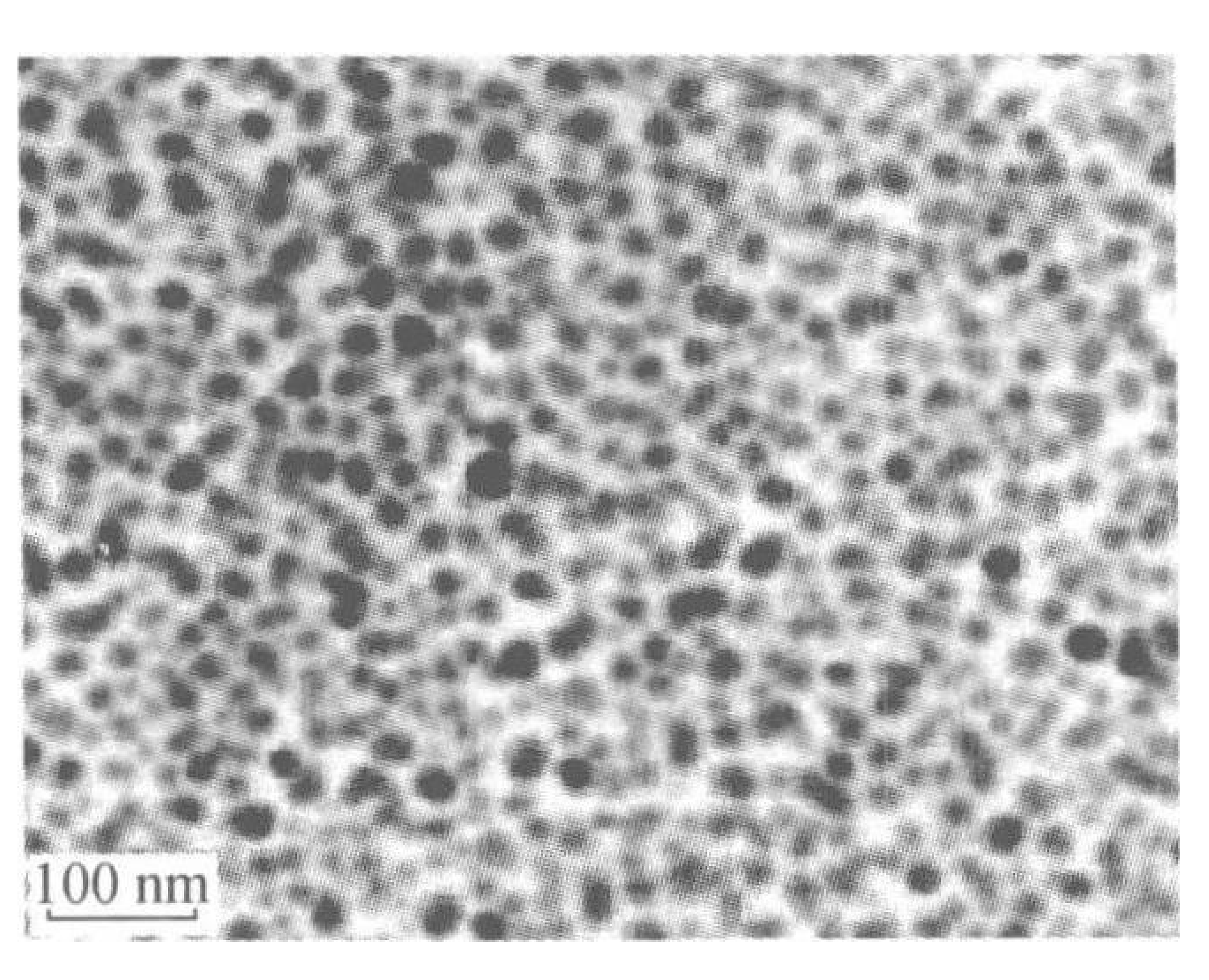


图 9-18 含稀土 La 的 Ag 样品 TEM 形貌像

许北雪[65]为进一步确认稀土 La 对 Ag 纳米粒子的影响,分析了扫描电子显微镜(SEM)形貌像,图 9-19 是以 ITO 膜玻璃为基底的纯 Ag 样品的 SEM 形貌像.由于基底的不同,Ag 纳米粒子没有明显的树枝状半迷津结构存在,但同样有大量形状不规则的大 Ag 粒子团(粒度为 30～40 nm),比图 9-17 中的 Ag 粒子团尺度稍大但球形化.大 Ag 粒子团分布不很均匀,有些地方的 Ag 粒子团与粒子团之间距离较大,有基底露出,而另一些地方的粒子团与粒子团又聚集在一起.图 9-20 是预先在 ITO 膜玻璃上蒸积少量稀土 La,然后再蒸 Ag 的样品 SEM 形貌像.与图 9-19 的纯 Ag 图像相比,掺杂稀土 La 后,Ag 粒子呈现为直径为 10 nm 左右的小 Ag 粒子,粒子间边界清楚,只有少量大 Ag 粒子团,而且 Ag 粒子均匀分布在整个基底上.因此,比较图 9-19 和图 9-20 可以进一步确认稀土 La 对 Ag 纳米粒子明显的细化作用.

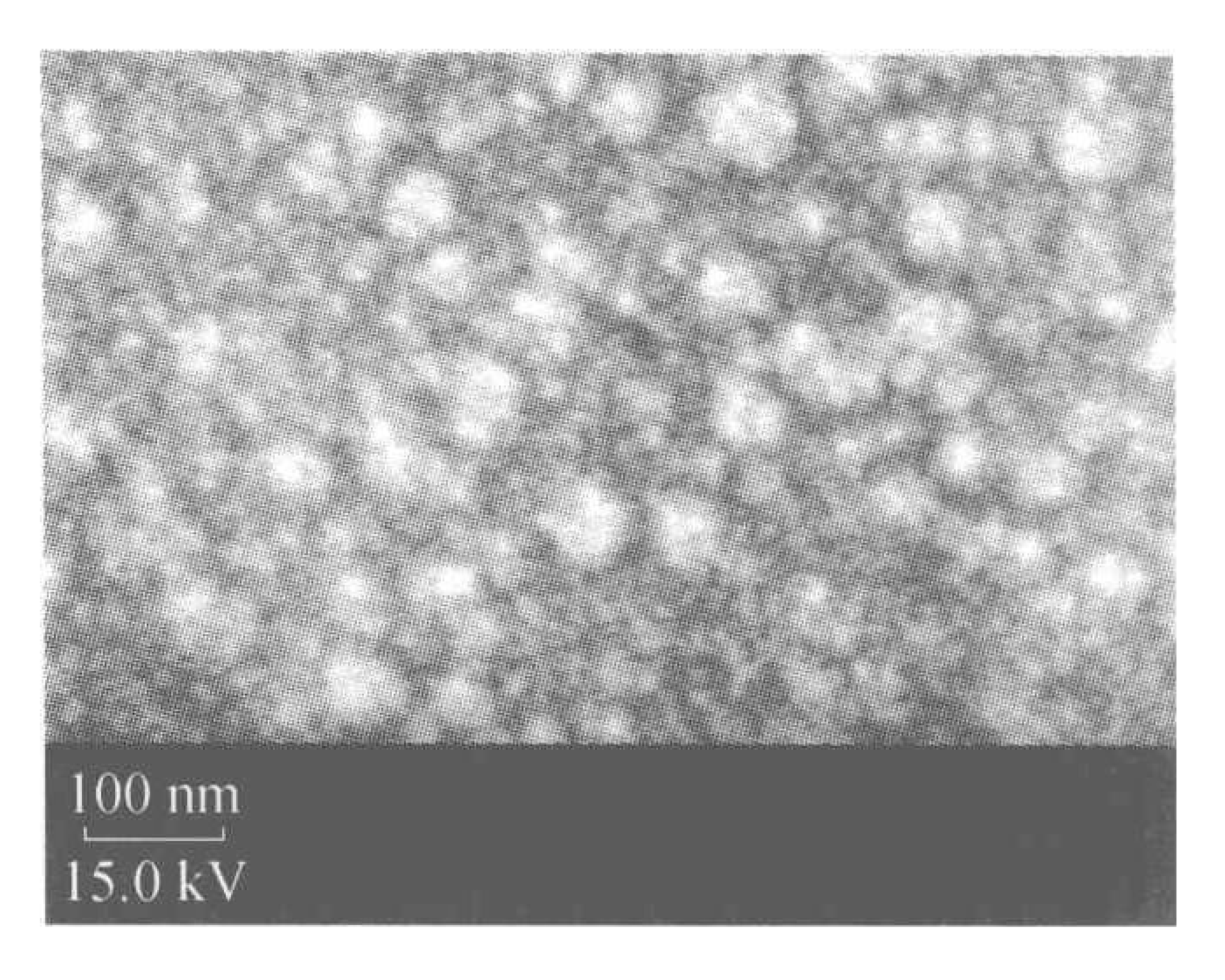


图 9-19 纯 Ag 样品的 SEM 形貌像

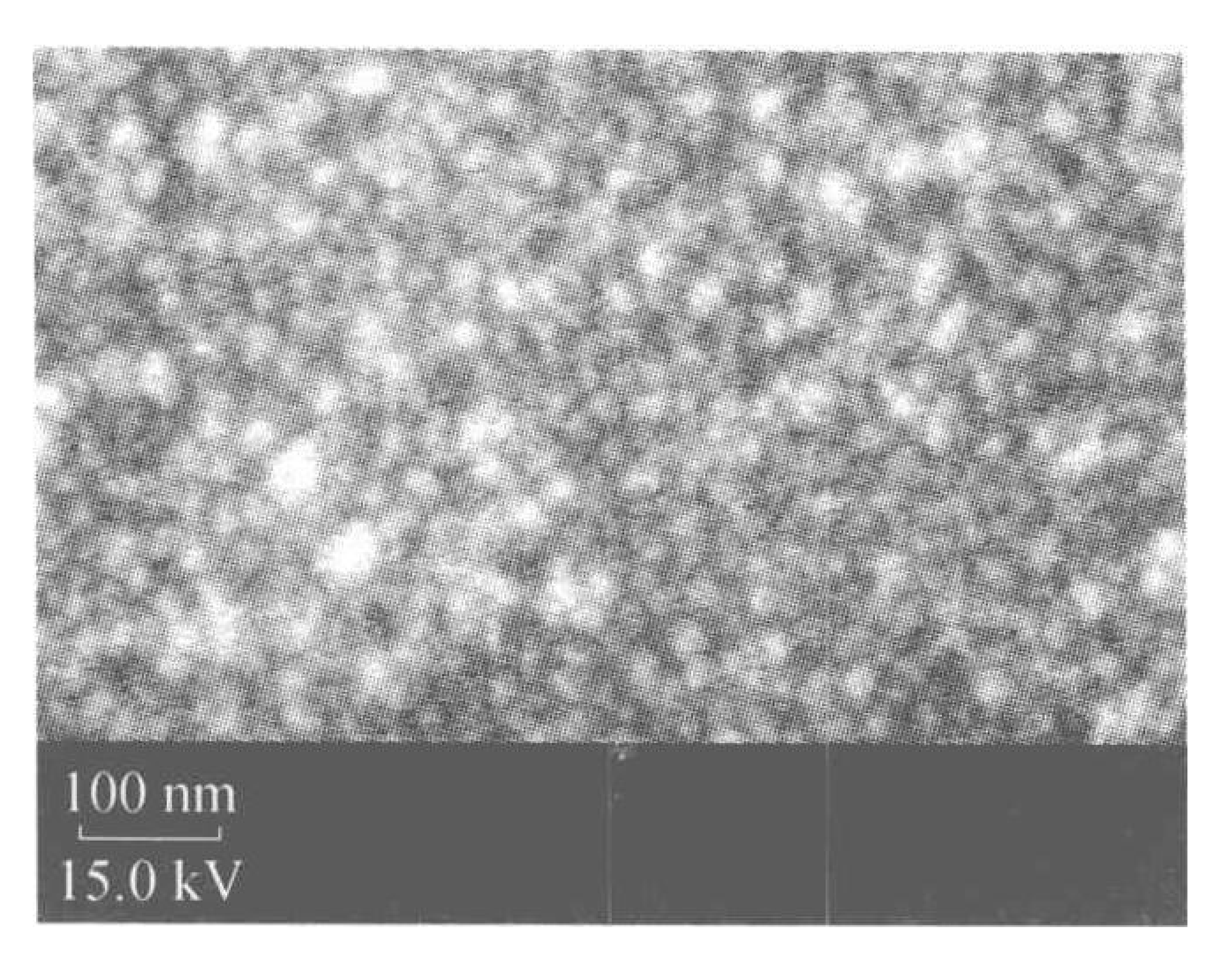


图 9-20 含稀土 La 的 Ag 样品 SEM 形貌像

必须特别指出的是，如果不是预先蒸积 La 在基底上，而是在沉积 Ag 纳米粒子后再蒸积 La，则不能对 Ag 纳米粒子起细化作用；也就是说，必须先蒸积 La，后蒸积 Ag，才能对 Ag 纳米粒子起到细化作用.

9.3.2 物质沉积生长动力学

对于稀土元素细化作用的机理有多种解释，一般对于大的颗粒而言，稀土的细化作用源于稀土元素较大的原子半径和活泼的化学特性. 而对于纳米粒子的细化作用，基于 Ag 与稀土之间相互作用的分析及其实验结果，我们可以将其解释为是由稀土在基底的存在有效地阻止了 Ag 纳米粒子的相互团聚所致. 为了深入地理解这一点，需从物质沉积生长动力学入手.

现代表面科学技术的发展，使人们对世界的认识越来越深入到微观领域，特别是 STM 的发明使人们已经能够在原子尺度上来研究物质的沉积和生长情况[66~70]. 物质沉积和生长情况的理论认为，从最初始的原子成核生长阶段开始，成核以后含众多原子的原子团簇的生长情况因材料不同而异[71]. 早期的研究成果很多是某种原子在同种原子的单晶基底上慢速率匀相外延生长的情况，如 Si 在 Si 单晶基底上的外延生长. 这种简单系统有助于帮助人们建立起关于物质沉积和生长的一些基本概念，而且也有实际的重要应用，但实际中的薄膜生长或纳米粒子制备大多是快速沉积，且基底一般都不是同种材料. 由于分子束外延技术在精确控制薄膜生长方面的广泛应用，目前的研究较多地集中在薄膜的生长方面. 随着纳米技术的兴起，制备纳米粒子就要涉及纳米粒子的生长机理. 纳米粒子的生长可以看做是与物质沉积层状生长相对应的一种生长方式，即岛状生长，只是生长趋势不同，而生长动力学是相似的. 也就是说，薄膜沉积生长动力学的有些概念可以适用于纳米粒子的生长.

1. 经典的成核生长的动力学理论[72]

物质成核、长大过程相当复杂，它包括一系列热力学和动力学过程，其中具体过程包括：原子沉积到基底，一部分可能从基底再蒸发，一部分在基底和晶核上进行表面扩散及界面处相互扩散，然后成核（包括形成各种不同大小、数量不断增多的亚稳定晶核、临界晶核和稳定晶核）以及长大等. 这些过程都是随机过程，需要利用热力学、统计物理和动力学的知识来得到相应的解析公式，这就是成核生长的动力学理论. 经典的成核生长的动力学理论可以用以下的方程表示[73,74]：

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_a} - 2U_1 - \sum_{j=2}^{\infty} U_j, \tag{9-21}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = U_{j-1} - U_j, \quad j = 2,3,\cdots,\infty, \tag{9-22}$$

式中 n_1 和 n_j 分别是含 1 个和 j 个原子的晶核密度（即单位面积的晶核数），R 是原子沉积率（即单位时间内到达基底单位面积的原子数），τ_a 是沉积原子在基底的驻留时间（寿命），U_1 是含 1 个原子的晶核俘获一个原子（晶核长大一个原子）的俘获率，式(9-21)中的 $-2U_1$ 项表示两个含 1 个原子的晶核相互俘获后使 n_1 减小两倍 U_1，U_j 表示含 j 个原子的晶核俘获一个原子变成含 $j+1$ 个原子的晶核后使 n_1 减小的速率. 式(9-22)中的 U_{j-1} 表示含 $j-1$ 个原子的晶核俘获一个原子变成含 j 个原子的晶核使 n_j 增大的速率，$-U_j$ 表示含 j 个原子的晶核俘获一个原子变成含 $j+1$ 个原子的晶核后使 n_j 减小的速率. 式(9-22)实际上可包含许多个联立方程，据文献报道，有人曾分别把联立方程的个数扩展到 40[75] 和 111[76]. 以上联立方程假定晶核释放出一个原子的过程可以忽略.

晶核可以按它们的大小区分为亚稳定晶核（小于临界晶核）、临界晶核和稳定晶核（大于临界晶核）. 在一定条件下，对亚稳定晶核近似应用细致平衡关系，再把式(9-21)中最后的求和项及式(9-22)加以简化，就可得到下面的方程[73,74]：

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_a} - \frac{d(n_x w_x)}{dt}, \tag{9-23}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = 0, \quad 2 \leqslant j \leqslant i, \tag{9-24}$$

$$\frac{dn_x}{dt} = U_i - U_c - U_m, \tag{9-25}$$

这里已经将临界晶核的原子数定为 i，式(9-23)中的 n_x 是所有稳定晶核的总数，w_x 是所有稳定晶核的平均原子数，式(9-25)中等号右侧增加了 U_c 和 U_m，$-U_c$ 表示两个稳定晶核长大、相遇引起的稳定晶核总数的减小率，$-U_m$ 表示两个稳定晶核扩散、相遇引起的稳定晶核总数的减小率. 由于引入了细致平衡关系：

$$U_{j-1} - U_j = 0, \quad 2 \leqslant j \leqslant i,$$

这里的式(9-23)已将式(9-21)中的所有 $U_j(j \leqslant i)$ 项省略，只考虑稳定晶核俘获一个原子使 n_1 减小的速率[即式(9-23)等号右侧最后一项]. 式(9-24)是考虑细致平衡关系后的结果，它是式(9-22)的一部分. 式(9-25)是式(9-22)的另一部分的总和，由于此式表示稳定晶核(不分大小)总数的增加率，等号右侧只有 U_i 一项，它是临界晶核俘获一个原子后引起的稳定晶核的增大率，而稳定晶核俘获一个原子后并不引起稳定晶核数目的增多(只引起稳定晶核的增大).

实际的过程更为复杂，气相中的沉积原子的动能比基底表面原子的热运动能量要高得多. 一般原子通过蒸发、溅射等方法从气相随机地沉积到基底上，蒸发原子的能量约为 0.2 eV，溅射原子的能量约几电子伏，而 30 ℃ 基底上原子的热运动能量约为 0.026 eV. 所以，蒸发原子的能量比基底上作热运动的原子的能量大几倍，而溅射原子的能量则比基底上作热运动的原子的能量大几十倍，它们到达基底后迅速地将多余能量传递给其他原子，使自己的能量降低到和基底原子具有同样的热运动能量. 实验结果表明，这种沉积原子的能量耗散过程提高了基底的局域有效温度，由于这种能量耗散过程比原子扩散过程快得多，而且这种作用不能准确地进行定量处理，因此经典理论一般将它忽略.

沉积原子在基底上的驻留时间(寿命)和驻留时间内的扩散步数对薄膜的成核、长大过程有重要的影响. 驻留时间函数中的主要物理量是吸附能，沉积原子在基底上的吸附能用 E_a 表示；扩散函数中的主要物理量是扩散或徙动激活能. 根据统计物理的理论，这些沉积原子具有一定的概率通过热涨落获得 E_a 的能量，再蒸发成为气相原子而离开基底. 设沉积原子相对表面的垂直振动频率是 ν_s(一般为 10^{12} Hz)，单位时间内的再蒸发速率是 $\nu_s \exp(-E_a/k_B T)$. 显然，沉积原子在基底上的驻留时间 τ_a 可以表示为再蒸发速率的倒数：

$$\tau_a = \frac{1}{\nu_s} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \tag{9-26}$$

式中 T 是基底的温度，k_B 是玻尔兹曼常数. 沉积原子的吸附能越小、温度越高、驻留时间越短.

在沉积原子的驻留时间内，它们会在基底上作随机行走的扩散运动，设沉积原子相对表面的横向振动频率是 ν，则单位时间内扩散的步数(扩散速率或徙动速率) u 是

$$u = \nu \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \tag{9-27}$$

式中 E_d 是沉积原子在基底上的扩散或徙动激活能，即沉积原子扩散路径上鞍点处的能量和稳定吸附位置上的能量之差. 一般认为，虽然沉积原子垂直振动频率 ν_s 比横向振动频率 ν 略大一些，但多数情况下可以近似认为 ν_s 和 ν 相等，于是有

$$u = \nu_s \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \tag{9-28}$$

而沉积原子沿表面运动的表面扩散系数 D_s 可表示为

$$D_s = a^2 \nu_s \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \tag{9-29}$$

式中 a 是表面上两个吸附位置间的距离.

在驻留时间内沉积原子在基底上的扩散总步数或沉积原子在扩散中可以到达的总面积(以原子面积为单位)m_a 是扩散速率 u 和 τ_a 的乘积:

$$m_a = u\tau_a = \exp\left(\frac{E_a - E_d}{k_B T}\right). \tag{9-30}$$

如果单位面积基底可以容纳 N_0 个沉积原子(或有 N_0 个吸附位置,在金属基底上它一般为 $10^{15}/\text{cm}^2$),则每个沉积原子在 τ_a 内可以经历的基底面积(即俘获面积,以 cm^2 为单位)是 m_a/N_0,或每个沉积原子可以达到的基底范围的半径 R_a(即俘获半径,以 cm 为单位)是$(m_a/\pi N_0)^{1/2}$. 这里忽略了随机行走时某个位置被重复到达引起的 m_a 的减小,这种忽略不会引起多大的误差. R_a 的计算中假定沉积原子经历的路程形成了一个密集的圆,而实际上它经历的路程是一个布朗运动轨迹,因此这样计算出来的 R_a 偏小.

2. 起始沉积过程的分类

根据式(9-21)和(9-22),随着时间的增加,基底上的原子不断增加,在一定条件下扩散中的原子有可能相遇成核,晶核中的原子数可以通过晶核和其他扩散原子的结合而增多,晶核的密度也会不断增大. 一般来说,开始时包含原子数多的晶核密度小. 根据式(9-23)～(9-25),由 i 个原子组成的晶核是临界晶核,它再吸收一个原子后形成的晶核就是稳定晶核. 原子数小于 i 的亚稳定晶核有可能缩小,稳定晶核将不断长大. 如果 R 较大,T 较低,经过一定时间,先是亚稳定晶核的密度达到稳态(即它们的值不随时间而变),而稳定晶核的密度不断增大,然后稳定晶核的密度也达到饱和;此后的一定时间内,在稳定晶核长大及合并之前,亚稳定晶核和稳定晶核的密度保持不变,所有到达的沉积原子都被已有的晶核吸收.

起始沉积过程对以后的成核、长大有很大的影响,根据起始过程中再蒸发的程度和沉积原子能够相遇结合起来的程度,可以把薄膜生长过程分为三类. 在沉积的起始过程中,基底上已有许多原子同时扩散,对每个原子的驻留时间,都可以引入一个俘获面积 m_a 或俘获半径 R_a,在此范围内后来到达的原子均会被这个原子俘获而成核.

(1) 起始不易沉积状态.

如果沉积开始后一定时间内所有原子的 m_a 之和远小于 N_0,此时所有原子的俘获只能够覆盖部分基底,俘获面积重叠的概率可以忽略. 一般在驻留时间内两个

原子不能结合成核；当然，统计涨落可以使少数原子相遇成核．基底上将保持一定密度的单个沉积原子作扩散运动，并有很大的概率再蒸发，这种情形使生长几乎不能进行．实验中应采取降低温度和提高沉积率的方法以避免这种情况的出现．

（2）起始不完全沉积状态．

如果沉积开始后一定时间内所有原子的 m_a 之和大于 N_0 且小于 $2N_0$，此时两个原子俘获面积的重叠部分能够覆盖一部分基底．覆盖部分越大，两个原子结合成的晶核数目越多．如果两个原子组成的晶核不易分离，到达这些晶核的俘获面积内的沉积原子将和这些晶核结合，不再形成新晶核，但是在俘获面积不重叠的基底面积上再蒸发的概率较大．两个原子结合成的晶核数目可以随时间的增加（新的沉积原子的到达）而增大，这种情形被 Lewis 和 Campbell[77] 称为起始不完全沉积状态．

（3）起始完全沉积状态．

如果沉积开始后一定时间内所有原子的 m_a 之和远大于 $2N_0$，此时基底上两个原子俘获面积重叠的部分覆盖全部基底，两个原子处处能够结合成核，这些晶核的俘获面积也覆盖全部基底，使新到达的沉积原子都被这些晶核俘获，不再形成新晶核．沉积原子在驻留时间内都可以和晶核结合，再蒸发的概率可以忽略，这种情形被 Lewis 和 Campbell 称为起始完全沉积状态．

要定量区分起始沉积过程的沉积状态，需要得到起始沉积阶段单个沉积原子密度的增长速率．首先把起始阶段时间 t 设定为与驻留时间 τ_a 或俘获时间 τ_c 相当，即起始阶段 $t \approx \tau_a$ 或 $t \approx \tau_c$；再根据沉积速率 R、沉积原子和基底的物理参量（吸附能 E_a、扩散激活能 E_d、基底温度 T）等区分上述三种情形．起始沉积时，由于沉积原子密度还很小，式(9-21)等号右侧的后两项可以忽略，此时给出基底上单个沉积原子密度 n_1 随时间 t 的变化如下：

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_a}, \tag{9-31}$$

即只考虑 R 使 n_1 增加和再蒸发使 n_1 减少这两个因素的影响．显然，后者和 n_1 成正比，和 τ_a 成反比．n_1 增大后，再考虑这个沉积原子和其他沉积原子或其他晶核结合等因素使 n_1 减少的影响．

对式(9-31)积分后得到

$$n_1 = R\tau_a\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right)\right]. \tag{9-32}$$

式(9-32)表明，n_1 以指数函数的形式快速地上升，$R\tau_a$ 是 n_1 的饱和值，即 $t \to \infty$ 时的值．最初 $n_1 = Rt$（当 $t \ll \tau_a$ 时）；当 $t = \tau_a$ 时，n_1 已接近饱和值 $R\tau_a$；以后 n_1 的上升速率迅速降低，因此可以近似认为

$$n_1(t \sim \tau_a) \approx R\tau_a = \frac{R}{\nu_s}\exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \tag{9-33}$$

于是，所有沉积原子的俘获面积之和就等于 $R\tau_a m_a$，这就是说，可以根据 $R\tau_a m_a$（或 $R\nu\tau_a^2$）小于 N_0，或大于 N_0 但小于 $2N_0$，或大于 $2N_0$ 三种情况来区分沉积过程，并可以利用式(9-26)和(9-30)得出

$$R\tau_a m_a = \frac{R}{\nu_s}\exp\left(\frac{2E_a - E_d}{k_B T}\right). \tag{9-34}$$

如果沉积原子和基底固定不变，随着 R 由小到大或 T 由高到低，沉积过程由起始不易沉积过渡到起始不完全沉积，再过渡到起始完全沉积状态. 或者，如果 R 和 T 固定不变，随着沉积原子和不同基底之间的参数 $2E_a - E_d$ 由小到大，沉积过程也由起始不完全沉积向起始完全沉积转化.

由 $R\tau_a m_a = 2N_0$（或 $R\nu\tau_a^2 = 2N_0$），可以得出由起始不完全沉积向起始完全沉积转化的条件是

$$2E_a - E_d = k_B T_0 \ln\left(\frac{2N_0\nu_s}{R}\right), \tag{9-35}$$

式中 T_0 为转换温度.

3. 成核率

沉积初期，成核率与式(9-25)中的 U_i 相关，它是单位时间内基底单位面积上由临界晶核再吸收一个原子后成为稳定晶核的数目. 假设经过一定时间（沉积时间已经超过起始沉积阶段）的沉积后，包含 $j(j<i)$ 个原子的亚稳晶核和包含 i 个原子的临界晶核的密度达到细致平衡，临界晶核密度 n_i 也达到稳态值，而稳定晶核的数目将不断增多，稳态临界晶核密度和单个沉积原子密度 n_1 的关系可以由下面的细致平衡原理得到[51]

$$\frac{n_i}{N_0} = c_i\left(\frac{n_1}{N_0}\right)^i \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right), \tag{9-36}$$

式中 c_i 是统计权重因子，它包含 i 个原子的临界晶核的几何形状相同但取向不同的组态数. 如果基底和临界晶核中原子的几何排列是六角密排，则单原子晶核的 $c_1=1$，双原子的 $c_2=3$（有三个取向不同的排列），三原子的三角排列的 $c_3=2$（有两个取向不同的排列），四原子的平行四边形的 $c_4=3$，五原子的梯形的 $c_5=6$，六原子的缺一顶点的六边形的 $c_6=6$，七原子的六边形的 $c_7=1$. n_1/N_0 表示某一个位置上有原子的概率，$(n_1/N_0)^i$ 表示密排晶核相邻 i 个位置上都有原子的概率，E_i 是临界晶核的结合能，$\exp(E_i/k_B T)$表示临界晶核的结合能 E_i 使成核概率增大的倍数. 原则上，包含 i 个原子的临界晶核可以有多种几何形状，如三原子晶核可以排成一条线，但这种排列的结合能比呈三角排列的结合能低，因为三角排列在表面上形成的键数是三个，而线性排列形成的键数是两个，这样式(9-36)中的 $\exp(E_i/k_B T)$项使线性排列的概率可以忽略不计. 形成密排结构的条件是沉积原子可以沿晶核的

边界徙动,如果做不到这一点,各种排列都是可能的. 由于 c_i 的值在晶核的原子数较小时,限于个位数以内,可以将它近似看做为 1,即

$$\frac{n_i}{N_0} = \left(\frac{n_1}{N_0}\right)^i \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right). \tag{9-37}$$

根据定义,成核率 J_i 可以表示为 n_i 个临界晶核与俘获一个沉积原子的概率的乘积,即

$$J_i = n_i \omega_{1i} = N_0 \left(\frac{n_1}{N_0}\right)^i \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right) \omega_{1i}, \tag{9-38}$$

式中 ω_{1i} 是 i 临界晶核吸收一个沉积原子的俘获率,它等于临界晶核的俘获面积和此面积内沉积原子到达率的乘积. 当 i 不大时,俘获面积可以近似地以式(9-30)的单原子的俘获面积 m_a 代替(当 i 大时,它等于 $m_a + i$,表示被俘获者包括沉积到晶核上面一层的沉积原子),即

$$\omega_{1i} = R m_a = R \nu \tau_a = \nu n_1 = R \exp(E_a - E_d). \tag{9-39}$$

这里已利用式(9-30)和(9-33),再利用式(9-37)和 $n_1 = R\tau_a$ 就可以得到

$$\begin{aligned} J_i = n_i \nu n_1 &= \nu \left(\frac{n_1^{i+1}}{N_0^{i-1}}\right) \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right) \\ &= \left(\frac{R^{i+1}}{N_0^{i-1}}\right) \nu_s \exp\left[\frac{E_i + (i+1)E_a - E_d}{k_B T}\right]. \end{aligned} \tag{9-40}$$

作为特例,如果一个沉积原子就是临界晶核,再吸收一个沉积原子就形成稳定晶核,且含一个原子的晶核的结合能 $E_1 = 0$,此时($i = 1$)有

$$J_1 = R^2 \nu_s \exp\left(\frac{2E_a - E_d}{k_B T}\right). \tag{9-41}$$

4. 稳定晶核密度

在起始不完全沉积情况(即 $N_0 < R\tau_a m_a < 2N_0$)下,基底表面分为两部分情况:一部分是俘获面积内有两个原子,能够形成含两个原子的稳定晶核的区域. 设这一区域由 n_x 个稳定晶核组成,这些晶核的俘获面积覆盖基底总面积的比率是 $n_x m_a / N_0$,在这个范围内后来到达的原子将被稳定晶核俘获,不能形成新的稳定晶核. 另一部分是比率为 $1 - n_x m_a / N_0$ 的基底面积内有一定密度的单个沉积原子,后来到达的原子可以和先到的还没有再蒸发的沉积原子形成新的稳定晶核. 因此稳定晶核密度的增长速率可以表示为

$$\frac{dn_x}{dt} = J_1 \left(1 - \frac{n_x m_a}{N_0}\right). \tag{9-42}$$

由此式可见,$\frac{dn_x}{dt}$ 随 n_x 的增大而不断减小;当 $\frac{dn_x}{dt} \to 0$ 时,$(1 - N_s m_a / N_0) \to 0$,即基底上不再存在可以形成新晶核的范围. 当 $N_0 = N_s m_a$ 时,可得到

$$N_s = \frac{N_0}{m_a} = N_0 \exp\left(-\frac{E_a - E_d}{k_B T}\right). \tag{9-43}$$

此式说明，在较高温度的起始不完全沉积条件下经过较长时间沉积后达到的饱和晶核密度随 T 的下降而下降，并且饱和晶核密度和 R 无关.

为了得到稳定晶核密度随时间的变化，可以对式(9-42)积分并利用 $N_s = N_0/m_a$，可得到

$$n_x = N_s\left[1 - \exp\left(-\frac{J_1 t}{N_s}\right)\right]. \tag{9-44}$$

此式中的成核率 J_1 和 R 有关，即式中的时间常数 N_s/J_1 和 R 有关，但饱和晶核密度 N_s 和沉积速率 R 无关，由式(9-41)可见，R 越大，时间常数越小，达到饱和所需的时间越短.

在较低温度的起始完全沉积(即 $R\tau_a m_a > 2N_0$ 或 $R\nu\tau_a^2 > 2N_0$)情形下，基底在 $i=1$ 时到处能够形成含两个原子的稳定晶核. 设 $R\tau_a m_a = 2N_0$ 时，单位面积上有 N_s 个稳定晶核. 当 R 增大到 $R\tau_a m_a > 2N_0$ 或 $R\nu\tau_a^2 > 2N_0$ 时，基底上的稳定晶核密度 $N_s' > N_s$，这时每个稳定晶核的俘获范围为 $m_c = N_0/N_s'$，它比 $m_a = N_0/N_s$ 要小些，这时 m_a(其中包含驻留时间 τ_a)实际上不起作用，因为扩散步数达到 m_c($m_c < m_a$)时，单原子就被稳定晶核吸收. 因此，与式(9-30)类似，m_c 等于单原子被俘获前的扩散时间(即俘获时间 τ_c)和扩散速率 u 的乘积，即 $m_c = u\tau_c$，而 m_a 则等于蒸发前的驻留时间 τ_a 和扩散速率 u 的乘积，即 $m_a = u\tau_a$，$\tau_a > \tau_c$. 由于稳定晶核密度较大，单原子都会被稳定晶核吸收，不能形成新晶核，所以每一稳定晶核周围一般只有一个单原子，基底上的稳定晶核密度 N_s' 和单原子密度的稳态值 N_1' 应该相等，即 $N_s' = N_1'$. 与式(9-33)类似，这样就得到起始完全沉积时的稳定晶核密度

$$N_s' = \frac{N_0}{m_c} = \frac{N_0}{u\tau_c} = \frac{N_0 R}{N_1' u}. \tag{9-45}$$

利用 $N_s' = N_1'$ 和式(9-28)得到

$$N_s'^2 = N_1'^2 = \frac{N_0 R}{u} = \frac{N_0 R}{\nu}\exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right), \tag{9-46}$$

或

$$N_s' = N_1' = \left(\frac{N_0 R}{u}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{N_0 R}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(\frac{E_d}{2k_B T}\right). \tag{9-47}$$

这说明在一定的沉积速率下，当再蒸发不起作用(起始完全沉积情况)时，饱和稳定晶核密度随 T 的下降而增大.

9.3.3 稀土元素细化作用的机理

在以上物质沉积动力学理论中，引入了吸附原子在表面的驻留时间、表面扩散

系数、由起始不完全沉积向起始完全沉积转化的条件、起始不完全沉积时的稳定晶核密度、起始完全沉积时的稳定晶核密度等概念和相应的公式. 下面利用这些概念和公式来解释稀土元素对纳米粒子的细化作用.

先简略地描述一下经典的沉积原子运动情况：由蒸发源蒸发出来的原子以一定的动能入射到沉积基底表面，由于它和表面原子之间的作用，使该入射原子被吸引在基底表面成为沉积原子，并且在短时间内失去垂直表面向外的动量. 通常，首先是沉积原子通过范德瓦尔斯力吸附在表面，但这时它可能因达不到热平衡而在表面上运动；沉积原子在基底表面停留时，可能与另外的沉积原子相遇而形成驻留寿命增加的集结，成为化学吸附，或者再从基底蒸发，解吸成为气相.

从式(9-26)可见，在 T 一定的条件下，沉积原子在表面的驻留时间 τ_a 随 E_a 的增大而呈指数增加. 当基底具有较高吸附能，即 $E_a \gg k_B T$ 时，τ_a 很大，这样沉积原子能迅速达到温度的平衡，驻留在表面的原子被局限于某一位置. 若 E_a 值与 $k_B T$ 值相近，沉积原子不能迅速达到平衡温度，因而会保持过热状态，结果沉积原子将在表面徙动.

从式(9-29)可见，在 T 一定的条件下，沉积原子沿表面运动的表面扩散系数 D_s 随 E_d 的增大而呈指数减小. 通常，E_d 是与 E_a 成比例的，有

$$E_a = nE_d, \quad n = 2,3,4,5,6. \tag{9-48}$$

因此基底上原子的吸附能与表面原子徙动的激活能是等价的概念. E_a 增大，E_d 也增大，相应的 D_s 就减小，沉积原子将减缓在基底表面的徙动，甚至被局限于某一位置.

真空沉积的纳米粒子的生长可以分为两个阶段，即形成饱和晶核数目之前的成核阶段和形成饱和晶核数目之后的长大阶段. Brune 等[78]利用超高真空扫描隧道显微镜研究 Ag 在 Pt 的(111)面上的成核过程时，观察到当温度高于 110 K 时，Ag 原子的二聚体就可以作为整体进行扩散运动. 因此有理由推测：在成核阶段，沉积的原子、小原子团或小纳米粒子会在基底表面通过徙动发生碰撞而团聚，结合成大的粒子团，直至成为稳定的凝聚核，而且数目也会不断变化；而在长大阶段，后续沉积的原子不会形成新核，只是与原来的凝聚核结合而使其长大，直至纳米粒子的最终尺寸. 显然，在沉积相同数量原子的情况下，成核阶段原子、小原子团或小纳米粒子徙动、碰撞、团聚得越剧烈，形成的凝聚核数目就越少，尺寸也越大，最终形成的纳米粒子尺寸也越大.

有文献报道[79,80]，可以通过在超高真空制备室中充入低压氦气和用液氮冷却沉积基底的方法来减小沉积纳米粒子的粒度. 其原理是：沉积的原子、小原子团或小纳米粒子从蒸发源蒸发后与氦原子碰撞，降低动能后再沉积到基底，而用液氮冷却沉积基底可进一步通过热交换降低纳米粒子的动能，这样一来，纳米粒子通过徙

动发生碰撞而团聚的可能性就减小了.其实质是通过降低式(9-26)和(9-29)中的温度 T 来增加吸附原子在表面的驻留时间 τ_a 和减小相应的表面扩散系数 D_s.从这两式中也可以看到,如果能够增大基底表面吸附能 E_a,或者增大表面徙动的激活能 E_d,那么小原子团或小纳米粒子在表面的驻留时间 τ_a 也会增加,徙动、碰撞、团聚和长大会受到抑制,即通过增大基底表面吸附能同样可以减小沉积纳米粒子的粒度.稀土对 Ag 纳米粒子细化作用的机理正是由于基底吸附稀土元素,增大了基底表面对 Ag 原子的等效吸附能和基底表面徙动激活能,使成核阶段的 Ag 原子或原子团在基底表面的徙动扩散运动受到削弱,减少了它们的相互团聚,使晶核细化,进而导致纳米粒子细化.

那么,稀土是怎样增大基底表面等效吸附能和基底表面徙动激活能呢?既然基底表面吸附能或表面原子徙动的激活能可以看做是等价的概念,这里可只考虑表面吸附能.表面吸附能是一个衡量基底表面与沉积原子之间相互作用的物理量,不论是物理吸附还是化学吸附,基底原子与沉积原子之间的相互作用力都由远程的吸引力和近程的排斥力组成.在实验中,基底原子与沉积原子之间的相互作用是物理吸附,其中的范德瓦尔斯势(即吸引势)来自原子间瞬时的感生电偶极矩,它和 $-1/r^6$ 成正比(r 是原子间距),而原子间的排斥是由电子云重叠引起的量子力学排斥势引起的,它和 $1/r^{12}$ 成正比,整个相互作用势就是伦纳德-琼斯(Lennard-Jones)势[81]

$$\phi(r) = -\frac{C_1}{r^6} + \frac{C_2}{r^{12}}, \tag{9-49}$$

式中 C_1,C_2 是常数.假设基底由同种原子组成,基底原子与沉积原子之间的吸附能 E_a 可以简单地表示为沉积原子和基底各原子间相互作用势 ϕ_i 之和:

$$E_a = \sum_i \phi_i. \tag{9-50}$$

如果基底原子与沉积原子之间的距离远大于基底原子的间距,则可用积分代替上述求和:

$$E_a = \int \phi(r) N \mathrm{d}V, \tag{9-51}$$

式中 N 是单位体积基底中的原子数,积分范围是半无限大的基底体积 V.在直角坐标系中,设沉积原子处于 z 轴上的 z_0 点,xy 平面为基底表面,则式(9-51)可表述为:

$$E_a = \int_{-\infty}^{0} \mathrm{d}z \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{NC_2}{[x^2+y^2+(z-z_0)^2]^6} - \frac{NC_1}{[x^2+y^2+(z-z_0)^2]^3} \right\} \mathrm{d}x, \tag{9-52}$$

变换为柱坐标有

$$E_a = \int_{-\infty}^{0} dz \int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{+\infty} \left\{ \frac{NC_2}{[\rho^2 + (z - z_0)^2]^6} - \frac{NC_1}{[\rho^2 + (z - z_0)^2]^3} \right\} \rho d\rho, \quad (9\text{-}53)$$

积分后得到

$$E_a = -\frac{N\pi C_1}{6z_0^3} + \frac{N\pi C_2}{45z_0^9}. \quad (9\text{-}54)$$

求微商后得到极值 z_{0m} 处有

$$\left(\frac{N\pi C_1}{2z_0^4} - \frac{N\pi C_2}{5z_0^{10}} \right)_{z_0 = z_{0m}} = 0, \quad (9\text{-}55)$$

即

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{2}{5z_{0m}^6}. \quad (9\text{-}56)$$

如果沉积原子与基底原子的相互作用能为 E_0，则有

$$E_0 = -C_1/z_{0m}^6 + C_2/z_{0m}^{12}. \quad (9\text{-}57)$$

联合式(9-56)和(9-57)可求得

$$C_1 = 2E_0 z_{0m}^6/3, \quad C_2 = 5E_0 z_{0m}^{12}/3. \quad (9\text{-}58)$$

于是，沉积原子和基底间的吸附能为

$$E_a = 2N\pi E_0 z_{0m}^3/27. \quad (9\text{-}59)$$

可见，E_a 与 N，E_0 和 z_{0m}^3 均成正比关系. 增大单位体积的原子数、沉积原子在基底表面的距离以及沉积原子与基底原子的相互作用能都能增大沉积原子和基底间的吸附能. 在沉积原子和基底原子都确定的情况下，E_0 是固定的. 若想增大沉积原子与基底原子的相互作用能，则只能考虑更换基底原子，选用相互作用能 E_0 更大的原子，或在基底掺入相互作用能更大的原子，因为对于非单一原子的基底，沉积原子和基底间的吸附能需要对不同的原子取平均值.

由于计算模型的近似处理和实际基底的复杂性，加上很多理论设想的相互作用参数并没有已知的具体数值，因而定量计算沉积原子和基底间的吸附能的增减很困难. 然而我们容易想到，如果基底表面原子与沉积原子之间的相互作用大于沉积原子之间的相互作用，沉积原子应倾向于被基底固定住；反之，如果基底表面原子与沉积原子之间的相互作用小于沉积原子之间的相互作用，则沉积原子应倾向于相互团聚. 如果我们可以用键能或结合能来衡量基底表面原子与沉积原子之间的相互作用以及沉积原子之间的相互作用，那么当基底对沉积原子的结合能大于沉积原子之间的结合能时，沉积原子与基底的相互作用大于沉积原子之间的相互作用，沉积原子之间通过徙动发生碰撞而团聚的可能性就减小. 对于基底与沉积原子的结合能小于沉积原子之间的结合能的情况，可以通过在基底预沉积一些与沉积原子的结合能大于沉积原子之间结合能的材料来增大基底表面吸附能. 据文献报道[34]，在温度为 298 K 时，Ag—Ag 键的键能为 160.3 kJ/mol，Ag—Nd 键的键能

为 209 kJ/mol,即稀土 Nd 与 Ag 的结合能比 Ag 与 Ag 的结合能大,但目前还没有 La 与 Ag 的键能数据.由于 La 和 Nd 在元素周期表中靠得很近(La 的原子序数为 57,Nd 的原子序数为 60),都属于轻稀土元素,考虑到稀土元素的相似性,推测 La 与 Ag 的结合能比 Ag 与 Ag 的结合能大应是合理的.因此,基底预沉积稀土可以增大基底对 Ag 的表面吸附能.

虽然 Ag 与非金属元素间的键能都大于 Ag—Ag 键的键能,但是 Ag 与非金属元素结合会散失其金属性.要保持 Ag 的金属性,基底预沉积元素必须是金属元素,目前已知的 Ag 与金属元素间的键能,例如,Ag—Sn 键的键能为 136.0 kJ/mol,Ag—Na 键的键能为 138.1 kJ/mol,Ag—Mg 键的键能为 100 kJ/mol,它们都小于 Ag—Ag 键的键能.由此看来,用稀土元素来细化 Ag 纳米粒子是恰到好处的.

根据以上讨论,对图 9-17～9-20 中纳米粒子的形成可描述如下:对于纯 Ag 纳米粒子的形成,由 Ag 源蒸发出来的 Ag 原子以一定的动能入射到基底表面,相互碰撞便结合在一起形成 Ag 原子团;由于基底的原子吸附能小,Ag 原子团之间会通过徙动结合成大的有分枝的晶核,并进一步形成半迷津结构.而当在基底预先沉积稀土 La 后,由于 La 与 Ag 的结合能比 Ag 与 Ag 的结合能大,蒸积到基底上的 Ag 原子将受到已分布在基底的 La 原子或原子团的吸引,徙动扩散运动受到削弱,相互之间团聚的机会便减小了,所以最终形成小 Ag 纳米粒子结构.Brune 等[78]在研究 Ag 在 Pt 的(111)面上的成核过程时,观察到在 75 K 温度下,当 Ag 的晶核中原子数超过 14 时就开始出现“Y”形分叉的结构,进一步沉积则呈树枝状生长.这表明在其他条件一定的情况下,Ag 的晶核分叉是由于晶核中的原子数较多,而对于不规则的晶核,进一步沉积也必然呈不规则生长.因此,在图 9-17 和图 9-19 中的 Ag 纳米粒子大而不规则,这是由其晶核原子数多且不规则所引起的;而在图 9-18 和图 9-20 中,稀土的细化作用使每个晶核原子数少而不分叉,因而最终形成的 Ag 纳米粒子小而球形化.

9.3.4 纳米粒子的密度与基底表面徙动激活能和表面吸附能的关系

人们在研究物质沉积生长过程时,通常采用蒙特卡罗(Monte Carlo)方法[81]或分子动力模拟法[82],这就要求已知特定的原子尺度、能量等参数值.这些参数可以由第一律计算得到或从各种经典和半经典的模型计算得到,但最理想的参数值就是实验测得的实际值,只有如此才能保证这种计算的合理性和精确性.正如前面提到的,表面徙动激活能是物质沉积生长过程中最基本的参数之一.测量表面徙动激活能的经典方法是场离子显微镜观测法[83,84],通过测量荧光屏上的亮点(表面徙动原子像)经不同时间后的位移,从平均平方位移-时间直线关系的斜率可以得到扩散系数 D,再由 D 和 $1/T$ 的关系得到表面徙动激活能.然而,场离子显微镜观测法

受到观测条件的限制，一般只能测定难熔金属针尖表面的徙动激活能.

基于前面的分析可推知，在相同沉积条件和沉积量的情况下，基底表面吸附能越大，表面徙动的激活能越大，纳米粒子的表面徙动越难，则相互团聚也越难，形成的纳米粒子必然数量越多，密度越大，纳米粒子的粒度自然也就越小. 因此在这种情况下，纳米粒子的密度既是纳米粒子粒度的体现，也是基底表面徙动激活能和基底表面吸附能的体现，可以通过纳米粒子的密度来测定基底表面徙动的激活能和基底表面吸附能，而这种方法比场离子显微镜观测法有更广泛的适用性.

前面已经指出(即 Lewis-Campbell 的薄膜理论)[77]，来自蒸发源的沉积原子有两种沉积方式，即有部分再蒸发的不完全沉积和完全沉积，这两种沉积方式之间存在一个转换温度 T_0：在转换温度之上，沉积原子为不完全沉积；在转换温度之下，沉积原子为完全沉积. 考虑到饱和晶核密度实际就是饱和的纳米粒子密度，由式(9-35)，(9-43)和(9-47)可以得到不完全沉积时基底表面徙动激活能 E_d 和表面吸附能 E_a 表达式分别为

$$E_d = -\frac{k_B T}{n-1}\ln\frac{N_s}{N_0}, \tag{9-60}$$

$$E_a = -\frac{nk_B T}{n-1}\ln\frac{N_s}{N_0}. \tag{9-61}$$

完全沉积时，E_d 和 E_a 的表达式分别为

$$E_d = k_B T\ln\frac{N_s^2 \nu_s}{N_0 R}, \tag{9-62}$$

$$E_a = nk_B T\ln\frac{N_s^2 \nu_s}{N_0 R}. \tag{9-63}$$

从式(9-60)～(9-63)可以看到，在不完全沉积和完全沉积两种情况下，E_d 和 E_a 与纳米粒子密度 N_s 的关系有所不同：不完全沉积时，E_d 和 E_a 与 N_s 成负对数关系；而完全沉积时，E_d 和 E_a 与 N_s^2 成正对数关系. 如果已知纳米粒子的制备条件 T 和 R，则可根据以上四式由 N_s 估算 E_d 和 E_a.

如果以 $1/T$ 为横坐标，以 $\ln N_s$ 为纵坐标，取 $n=3$，$N_0=10^{15}/\text{cm}^2$，$k_B=1.381\times10^{-23}$ J/K，$\nu_s=10^{12}$ Hz，$R=1.2\times10^{15}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$，$E_d$ 分别为 0.1 eV，0.2 eV，0.3 eV 和 0.4 eV，由式(9-60)和(9-62)可以得到如图 9-21 所示的 N_s 与 E_d，T 关系的理论计算曲线. 每条曲线的转折点对应于转换温度 T_0，转折点左边为不完全沉积的情况，转折点右边为完全沉积的情况. 值得注意的是，不完全沉积情况下，N_s 随 E_d 的增大而减小；完全沉积情况下，N_s 随 E_d 的增大而增大. N_s 与 E_a，T 关系的理论计算曲线可完全类似地得到，只是与 E_d 差个比例常数 n. 所以，如果希望通过增大基底表面徙动激活能和表面吸附能来减小沉积纳米粒子的粒度，必须在完全沉积情况下才能实现.

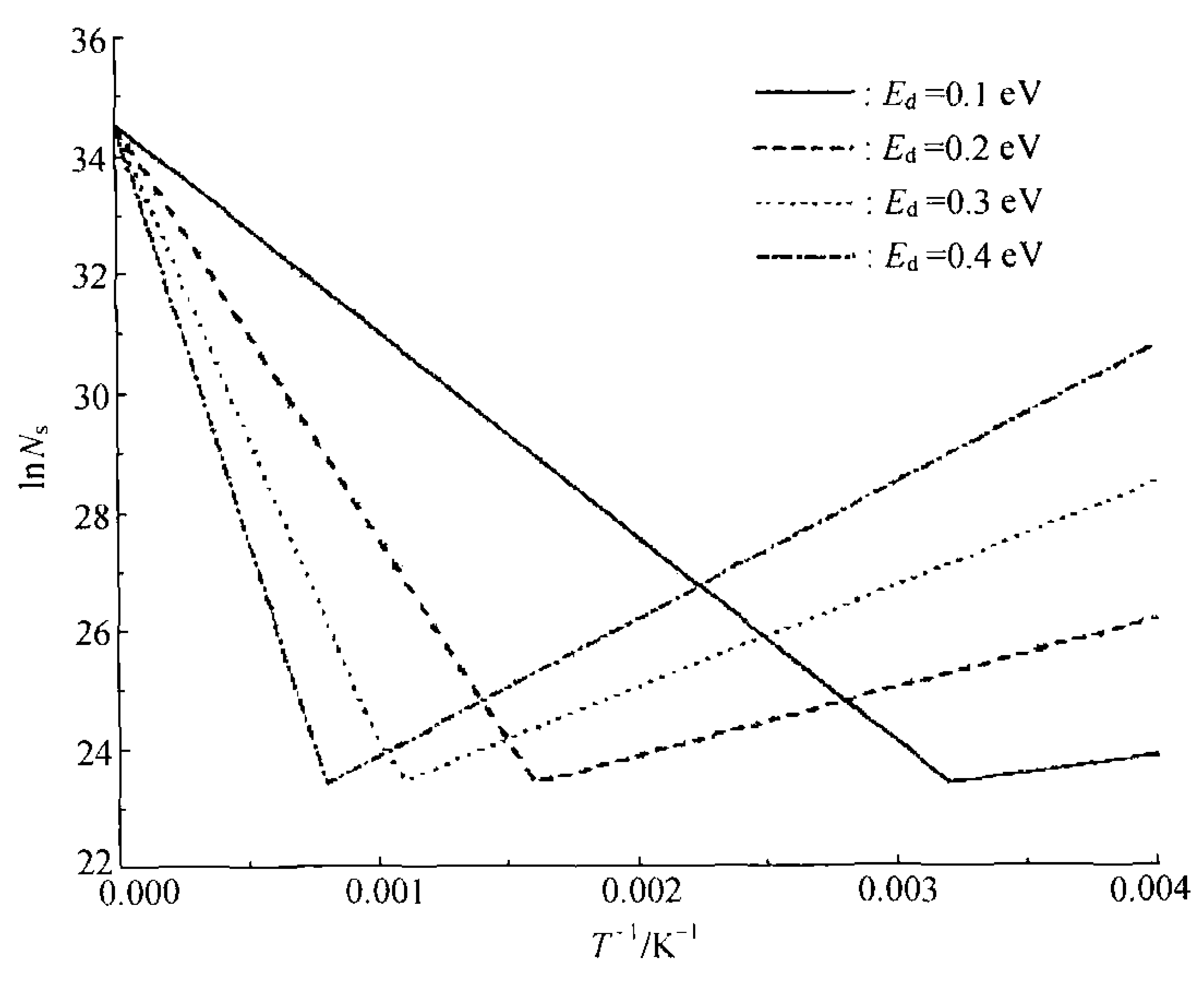


图 9-21 N_s 与 E_d, T 的理论关系曲线

9.3.5 纳米粒子密度变化与基底表面徙动激活能和表面吸附能增量的关系

设 N_s^* 为掺杂稀土后的纳米粒子密度，对于温度相同的不同基底（掺杂稀土和未掺杂稀土），如果测量出同种纳米粒子以完全相同的沉积条件沉积在其上的纳米粒子密度比值 N_s^*/N_s，就可以用以下的公式分别得到不完全沉积时基底不同所带来的表面徙动激活能和表面吸附能的增量值

$$\Delta E_d = -\frac{k_B T}{n-1}\ln\frac{N_s^*}{N_s}, \tag{9-64}$$

$$\Delta E_a = -\frac{nk_B T}{n-1}\ln\frac{N_s^*}{N_s}, \tag{9-65}$$

以及完全沉积时两者的增量值

$$\Delta E_d = 2k_B T\ln\frac{N_s^*}{N_s}, \tag{9-66}$$

$$\Delta E_a = 2nk_B T\ln\frac{N_s^*}{N_s}. \tag{9-67}$$

从式(9-64)～(9-67)可以看到，在不完全沉积和完全沉积两种情况下，基底表面徙动激活能和表面吸附能的增量值都与纳米粒子的密度比值成对数关系. 取 $n=3$，$k_B=1.381\times10^{-23}$ J/K，$N_s^*/N_s=2,3,4$，可以得到如图 9-22 所示的 ΔE_d 与 T，N_s^*/N_s 关系的理论计算曲线. 图中 T_0 为转换温度，由式(9-35)决定. 从该图可以看到，ΔE_d 与 N_s^*/N_s 的关系分为两段：在 T_0 以下，ΔE_d 随 N_s^*/N_s 的增大而增

大；在 T_0 以上，ΔE_d 随 N_s^*/N_s 的增大而减小. ΔE_a 的变化情况与 ΔE_d 的完全相同，只是与 ΔE_d 差个数值 n. 所以，在完全相同的沉积条件下，纳米粒子密度的变化标志着基底表面徙动激活能和表面吸附能的变化；通过纳米粒子密度的变化情况，可以推算基底表面徙动激活能和表面吸附能的变化.

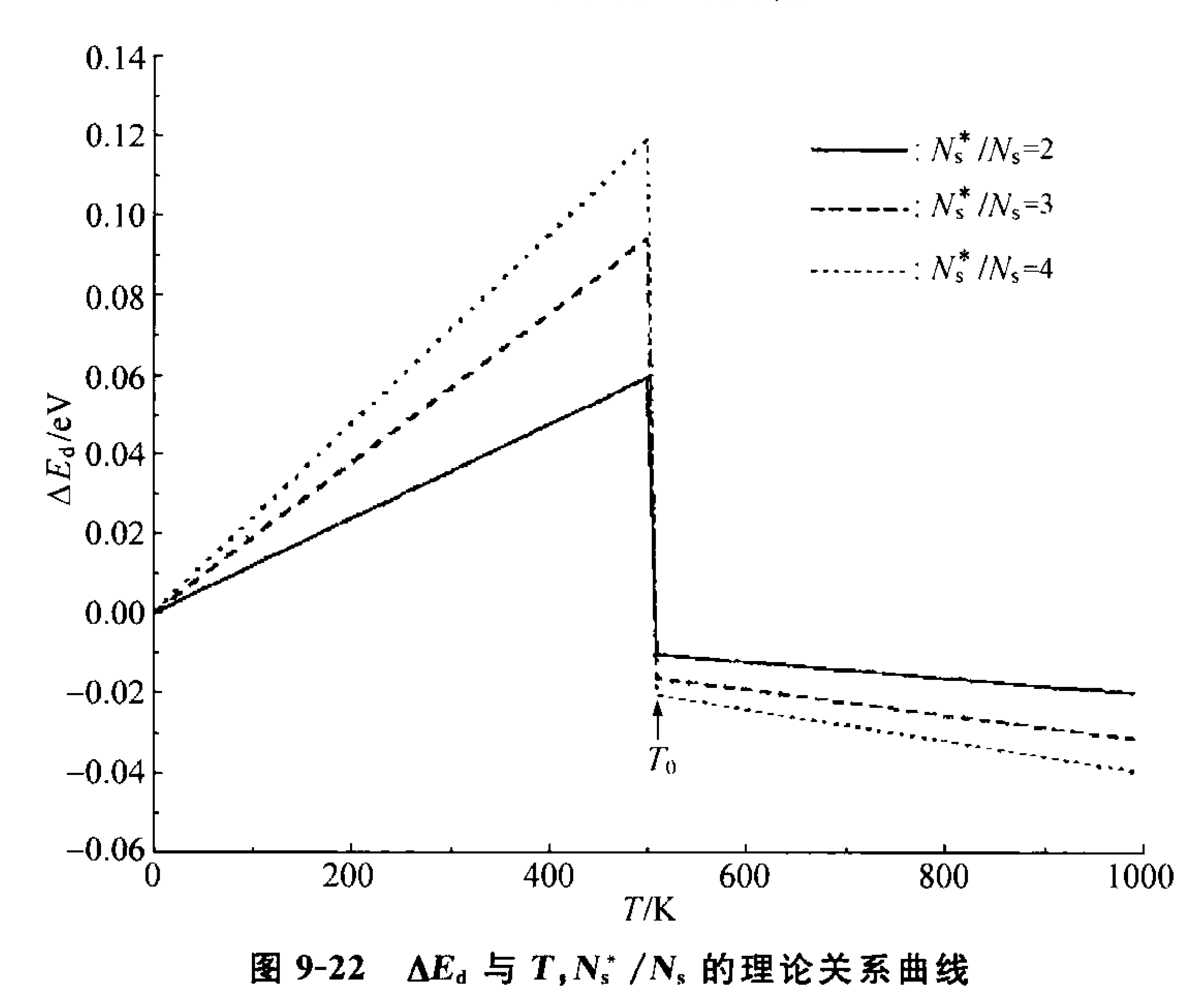


图 9-22 ΔE_d 与 $T, N_s^*/N_s$ 的理论关系曲线

9.3.6 稀土元素对不同基底表面徙动激活能和表面吸附能的影响

上两小节讨论了纳米粒子密度与基底表面徙动激活能和表面吸附能的关系，并得到了由纳米粒子的密度及其变化推算基底表面徙动激活能和表面吸附能及其变化的公式. 本小节将利用这些公式对实验进行估算.

由于来自蒸发源的沉积原子有不完全沉积和完全沉积两种沉积方式，不同的沉积方式有不同的公式，所以首先要确定实验的沉积方式. 为此，需要先估算实验条件下两种沉积方式之间的转换温度 T_0. 由式(9-35)估算 T_0，需要知道 E_a 和 E_d，而这两个量还是未知的，所以只能先引用文献中相近的数据进行近似估算，不过，由计算结果来评估这种近似可知误差不超过 10%.

Ag 蒸积在玻璃基底上，基底温度为 100 ℃时，其 $E_a=0.7$ eV；Ag 蒸积在 NaCl 基底上的徙动激活能 $E_d=0.2$ eV，蒸积 Ag 的沉积速率约为 $R=1.2\times10^{15}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$. 将这些数据及 N_0 和 ν_s 的值代入式(9-35)，可得到 $T_0\approx507$ K. 这表明，当基底温度为室温时，应属完全沉积，可以用增大基底表面徙动激活能和表面吸附能来减小沉积纳米粒子的粒度.

由电子显微镜的形貌像可测量出 Ag 纳米粒子密度，取 $n=3$，$T=300$ K，$N_0=10^{15}/cm^2$，$\nu_s=10^{12}$ Hz，$R=1.2\times10^{15}/(cm^2\cdot s)$，代入式(9-62)，(9-63)，(9-66)和(9-67)，可估算表面徙动激活能和表面吸附能以及它们的增量．表 9-4 列出了计算结果．

表 9-4 Ag 纳米粒子密度与相应的表面徙动激活能和表面吸附能

基底	方华膜	ITO 玻璃	BaO
Ag 纳米粒子密度 N_s/cm^{-2}	6.8×10^{10}	4.3×10^{10}	2.5×10^{10}
表面徙动激活能 E_d/eV	0.213	0.190	0.162
表面吸附能 E_a/eV	0.639	0.570	0.486
Ag(+La)纳米粒子密度 N_s^*/cm^{-2}	2.1×10^{11}	1.6×10^{11}	6.3×10^{10}
表面徙动激活能 E_d^*/eV	0.272	0.258	0.209
表面吸附能 E_a^*/eV	0.816	0.774	0.627
表面徙动激活能增量 ΔE_d/eV	0.059	0.068	0.047
表面吸附能增量 ΔE_a/eV	0.177	0.204	0.141

注：上角标“*”表示掺杂稀土元素后的参量．

从表 9-4 的数据可以看到，由纳米粒子密度估算的基底表面徙动激活能和表面吸附能具有合理的数值(表面徙动激活能增量在 10^{-2} eV 数量级，表面吸附能增量在 10^{-1} eV 数量级)；稀土元素在基底的预沉积增大了基底对 Ag 的表面徙动激活能和表面吸附能．

参考文献

[1] 许北雪，吴锦雷，刘惟敏等．物理学报，2001，50(5)：977
[2] 许北雪，吴锦雷．中国稀土学报，2002，20(6)：540
[3] 许北雪，杨海，吴锦雷等．北京大学学报，2003，39(3)：381
[4] 张旭，周金福，薛增泉等．物理学报，1988，37(6)：924
[5] 薛增泉，吴全德．薄膜物理．北京：电子工业出版社，1991
[6] 薛增泉，吴全德．电子发射与电子能谱．北京：北京大学出版社，1993
[7] 吴全德．吴全德文集．北京：北京大学出版社，1999
[8] Bardeen J. Phys. Rev.，1947，71(10)：717
[9] Spricer W E，Lindau I，Skeath P，et al. J. Vac. Sci. Tech.，1980，17：1019
[10] Heine V. Phys. Rev. A，1965，138：1689
[11] Louie S G，Cohen M L. Phys. Rev. B，1976，13(6)：2461
[12] Zunger A. Thin Solid Films，1983，104：301
[13] Mead C A. Solid-State Electronics，1966，9：1023

[14] Yang H,Cai W D,Xu B X,et al. Chinese Physics,2001,10(11): 1062
[15]《稀土》编写组. 稀土. 北京: 冶金工业出版社,1978
[16] Si Z K,Wang L,Hu J T,et al. Microchemical Journal,2001,70(1): 19
[17] Rambabu U,Khanna P K,Rao I C,et al. Materials Letters,1998,34(3): 269
[18] Kumar G A. Journal of Physics and Chemistry of Solid,2001,62(7): 1327
[19] Rambabu U,Buddhudu S. Optical Materials,2001,17: 401
[20] 许北雪,吴锦雷,侯士敏等. 物理学报,2002,51(7): 1649
[21] 冯端. 金属物理学. 北京: 科学出版社,1998
[22] 王引书,李晋闽,王衍斌等. 物理学报,2001,50(7): 1329
[23] 郭光,Levitin R Z. 物理学报,2001,50(2): 313
[24] The Materials Information Society. Metals Handbook. USA: The Materials Information Society,1990
[25] 肖纪美,霍明远. 中国稀土理论与应用研究. 北京: 高等教育出版社,1992
[26] 刘丰珍,朱美芳,刘涛等. 物理学报,2001,50(3): 532
[27] 汤学峰,顾牡,童宏勇等. 物理学报,2000,49(10): 2007
[28] Xia K,Li W,Liu C,et al. Scripta Materialia,1999,41(1): 67
[29] 周如松. 金属物理. 北京: 高等教育出版社,1992
[30] Haasen P. Physical Metallurgy. London: Cambridge University Press,1978
[31] Hume-Rothery W, et al. The Structrue of Metals and Alloys. New York: Inst. of Metals,1954
[32] Darken S. Physical Chemistry of Metals. New York: McGraw-Hill,1953
[33] Wagner C. Thermodynamics of Alloys. New York: Addison-Wesley,1952
[34] Lide D R. Handbook of Chemistry and Physics. New York: CRC Press,2000
[35] McMasters O D,Gschneidner K A,JR,et al. Acta Cryst. B,1970,26: 1224
[36] Li Z,Su X P,Yin F C,et al. J. Allo. Comp. ,2000,299(1-2): 195
[37] 金原粲,藤原英夫著. 薄膜. 王力衡,郑海涛译. 北京: 电子工业出版社,1988
[38] Perkin-Elmer Corporation. PHI5300 Instrument Manual. USA: Perkin-Elmer Corporation,1988
[39] Briggs D. Handbook of X-ray and Ultravoilet Photoelectron Spectroscopy. London: Heyden & Son Ltd,1977
[40] Cornford B. Diss. Abstr. Int. ,1972,33: 2541
[41] Gleiter R,Heilbronner E,Hornung V Helv. Chim. Acta,1972,55(1): 255
[42] Crecelius G,Wertheim G K,Buchanan D N E. Phys. Rev. B,1978,18(12): 6519
[43] Eastman D E,Kuznietz M. Phys. Rev. Lett. ,1971,26(14): 846
[44] Baer Y,Hauger R,Zurcher Ch,et al. Phys. Rev. B,1978,18(8): 4433
[45] Hume-Rothery W. The Structure of Metals and Alloys. New York: Inst of Metals,1954
[46] Gunnarsson O,Schonhammer K. Phys. Rev. B,1983,28(8): 4315
[47] 许北雪,吴锦雷,张兆祥等. 物理学报,2002,51(5): 1103
[48] Liu C T,Schneibel J H,Maziasz P J,et al. Intermetallics,1996,4(6): 429

[49] Karch J, Birringer R, Gleiter H. Nature, 1987, 330: 556
[50] Efros A L. Sov. Phys. Semicond., 1982, 16: 772
[51] Brus L E. J. Phys. Chem., 1984, 80: 4403
[52] Brus L. J. Phys. Chem., 1986, 90: 2555
[53] Kubo R. J. Phys. Soc. Jpn., 1962, 17: 975
[54] Halperin W P. Reviews of Modern Physics, 1986, 58: 532
[55] Ball P, Garwin L. Nature, 1992, 355: 761
[56] 张立德, 牟季美. 物理, 1992, 21(3): 167
[57] Feldhein D L, Keating C D. Chem. Soc. Rev., 1998, 27: 1
[58] Messinger B J, von Raben K U, Chang R K, et al. Phys. Rev. B, 1981, 24(2): 649
[59] Goldstein A N, Echer C M, Alivisatos A P. Science, 1992, 256(5062): 1425
[60] Kreibig U, Genzel L. Surface Science, 1985, 156: 678
[61] Halperin W P. Reviews of Modern Physics, 1988, 58(3): 533
[62] Xia K, Li W, Liu C. Scripta Materialia, 1999, 41(1): 67
[63] 庄应烘. 中国稀土学报, 1987, 5: 59
[64] The Materials Information Society. Metals Handbook. USA: The Materials Information Society, 1990
[65] 许北雪, 吴锦雷, 刘惟敏等. 物理化学学报, 2002, 18(1): 91
[66] Mo Y W, Kleiner J, Webb M B, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 66(15): 1998
[67] Mo Y -W, Kleiner J, Webb M B, et al. Surf. Sci., 1992, 268: 275
[68] Pimpinelli A, Willain J, Wolf D E. Phys. Rev. Lett., 1992, 69(6): 985
[69] Pohl D W, Möller R. Rev. Sci. Instrum., 1988, 59: 840
[70] Swartzentruber B S. Phys. Rev. Lett., 1996, 76(3): 459
[71] Zhang Z Y, Lagally M G. Science, 1997, 276: 377
[72] 吴自勤, 王兵. 薄膜生长. 北京: 科学出版社, 2001
[73] Venables J A, Spiller G D T, Hanbucken M, et al. Rep. Prog. Phys., 1984, 47: 399
[74] Venables J A. Philos. Mag., 1973, 27: 697
[75] Robertson D, Pound G M. J. Cryst. Growth, 1973, 19: 269
[76] Abraham F F. J. Chem. Phys., 1969, 51: 1632
[77] Lewis B, Campbell D S. J. Vac. Sci. Tech., 1967, 4: 209
[78] Brune H, Roder H, Boragon C, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 73(14): 1955
[79] Schaefer H E, Wurschum R, Birringer R, et al. J. Miner. Met., 1988, 110: 161
[80] Grangvist C G, Buhrman R A. Appl. Phys., 1976, 47: 2200
[81] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1988
[82] Kawamura T. Prog. Surf. Sci., 1993, 44: 67
[83] Srivastava D, Garrison B J. Phys. Rev. B, 1993, 47(8): 4464
[84] Kellogg G L. Surf. Sci. Rep., 1994, 21(1-2): 1

第十章　胶体球光子晶体薄膜的制备及其光学特性

1987 年，美国 Bell 实验室的 E. Yablonovitch[1] 和普林斯顿大学的 S. John[2] 分别在研究如何抑制自发辐射和无序电介质材料中的光子局域时，各自独立提出了“光子晶体”这一新的物理概念. 此后，光子晶体由于其潜在的科学价值和应用前景，受到世界各学术研究组及高新技术产业界的高度重视.

光子晶体具有类似于半导体能带的“光子禁带”——光子带隙（photonic bandgap，简称 PBG），在光子禁带频率范围内的光无法传播；另一方面，若在光子晶体中引入缺陷，在带隙中将出现频率极窄的缺陷态——光子局域. 由于这两个独特的性质使得光子晶体可以有效地控制光子的运动. 经过二十多年的研究，光子晶体的制备及其应用取得很大进展，人们已经能够制作出许多光子控制器件，包括基于光子晶体的低阈值激光器、全光开关、光纤、发光二极管、滤波器和传感器等.

相对于电子，光子作为信息传输和处理的载体主要具有以下几方面的优越性：① 运行速度高，光子是以光速运动的粒子，基于光子的器件将有比电子器件高得多的运行速度；② 光子间相互作用远小于电子，因此光子器件的并行处理能力强、能量损耗小；③ 光子携带信息多，光子能携带振幅、相位、偏振等信息，可以利用的资源和集成的途径更多.

§10.1　光子晶体的基本结构特点和特性

10.1.1　光子晶体的结构特点

光子晶体是一个较新的概念，其实在自然界中早已存在着这样的一些物质，如蛋白石、苍蝇的复眼、蝴蝶的翅膀等，它们的微观结构具有周期性，且介电常数不同，这就构成了天然的光子晶体. 图 10-1 所示是蝴蝶的翅膀及其微观结构，从不同的角度看，蝴蝶的翅膀会显示出不同的颜色图案[3].

图 10-2 所示是天然蛋白石和人工蛋白石结构的光子晶体. 图(a)上方是五颜六色的天然蛋白石图像；下方是天然蛋白石的放大图像，可以看到它是由一些球体排列而成的. 图(b)上下两图分别是不同尺寸胶体球构成的人造蛋白石结构光子晶体.

光子晶体按照空间分布的周期性可以分为一维(1D)、二维(2D)和三维(3D)，

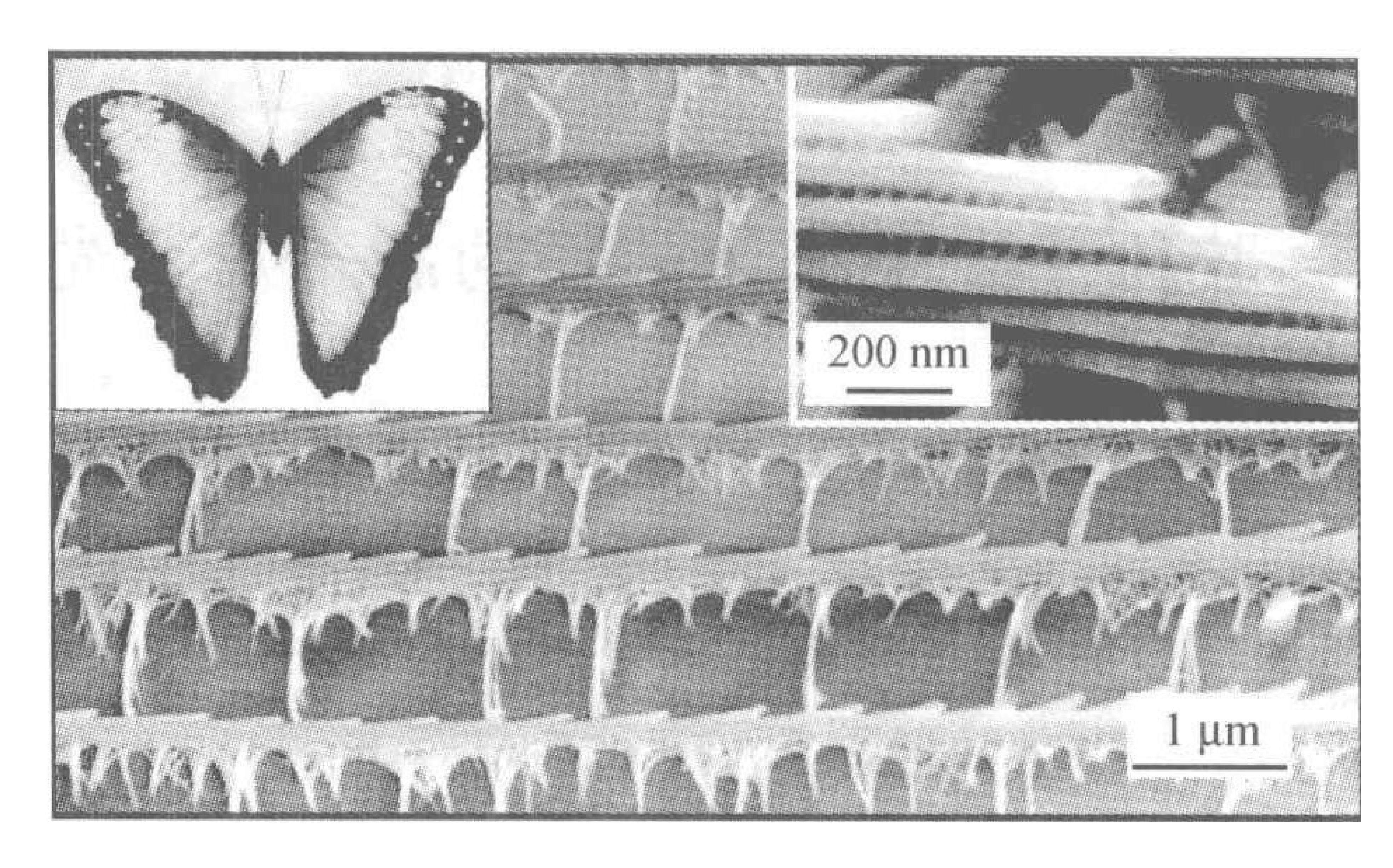


图 10-1 蝴蝶的翅膀及其微观结构

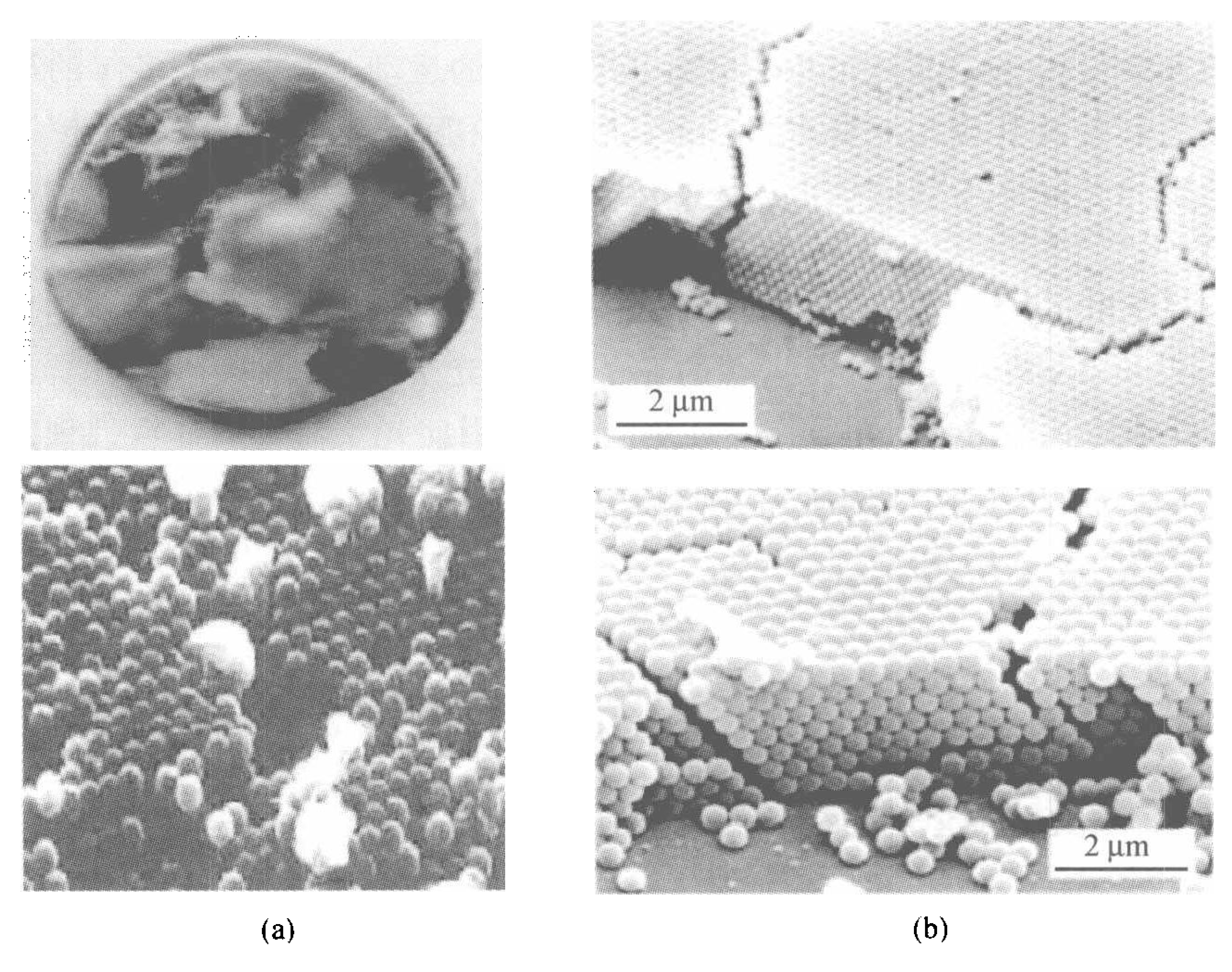


图 10-2 蛋白石结构光子晶体

(a) 天然蛋白石；(b) 人造蛋白石(胶体球光子晶体)

如图 10-3 所示[4]，它们都是由两种不同介电常数的材料周期性排列而成的，分别在一个、两个和三个方向上介电常数随空间位置周期性变化.

一维光子晶体主要是层状排列结构，其折射率在一个方向上呈周期性变化. 介电常数在平行于介质层平面方向上不随空间位置而变化，但在垂直于介质层的方向上为空间的周期性函数；当介质层之间折射率差以及介质层厚度满足条件时，

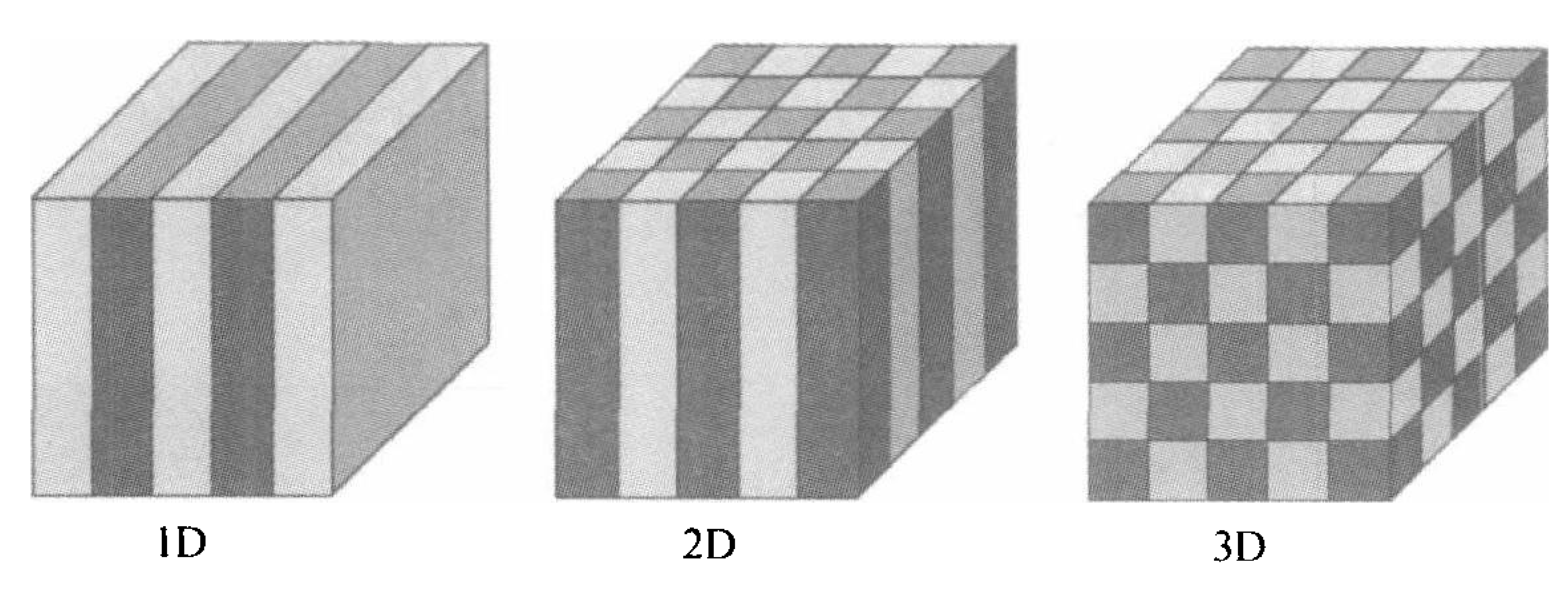


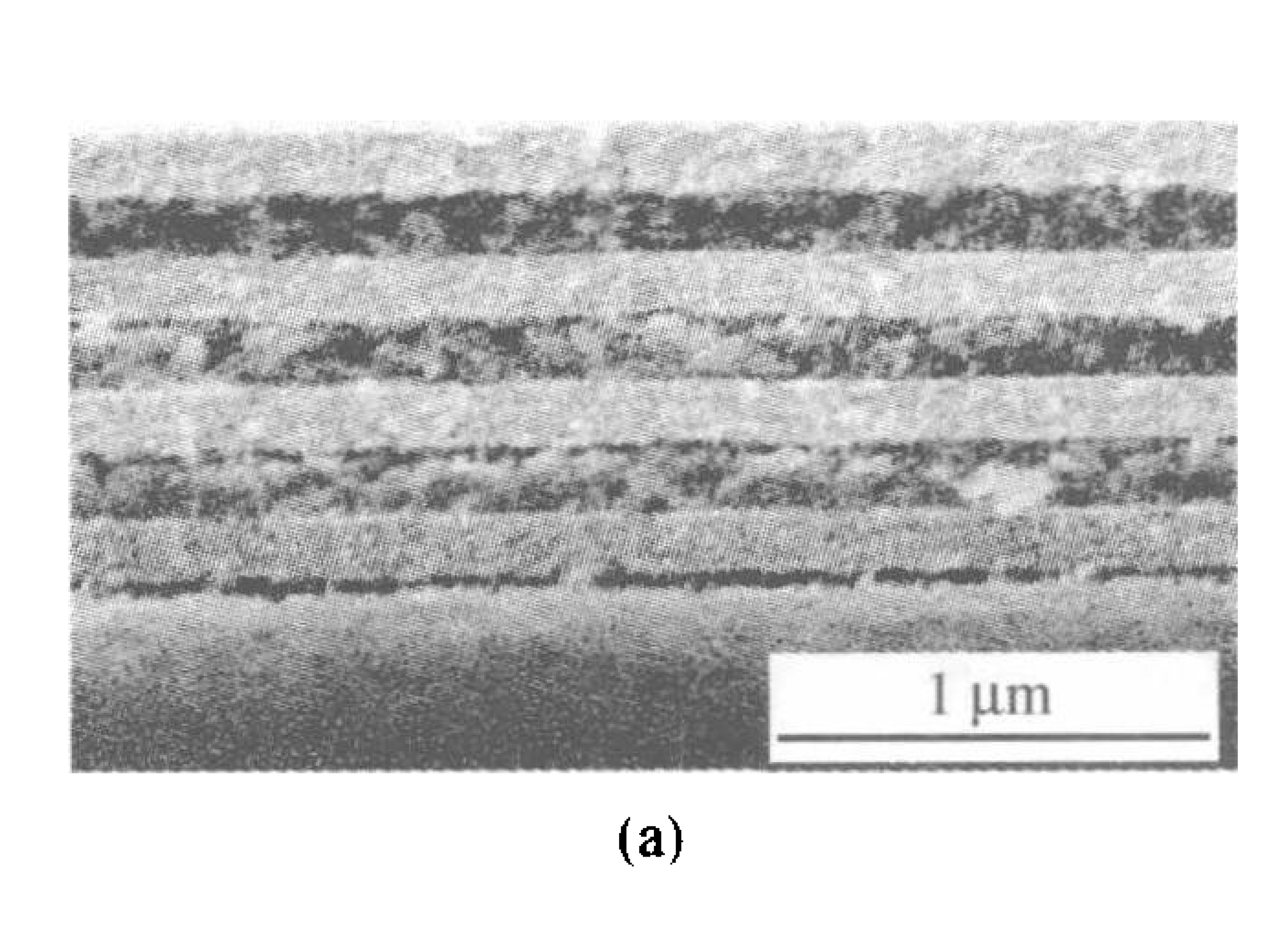
图 10-3 一维、二维和三维光子晶体结构示意图

深浅颜色分别代表不同介电常数的材料

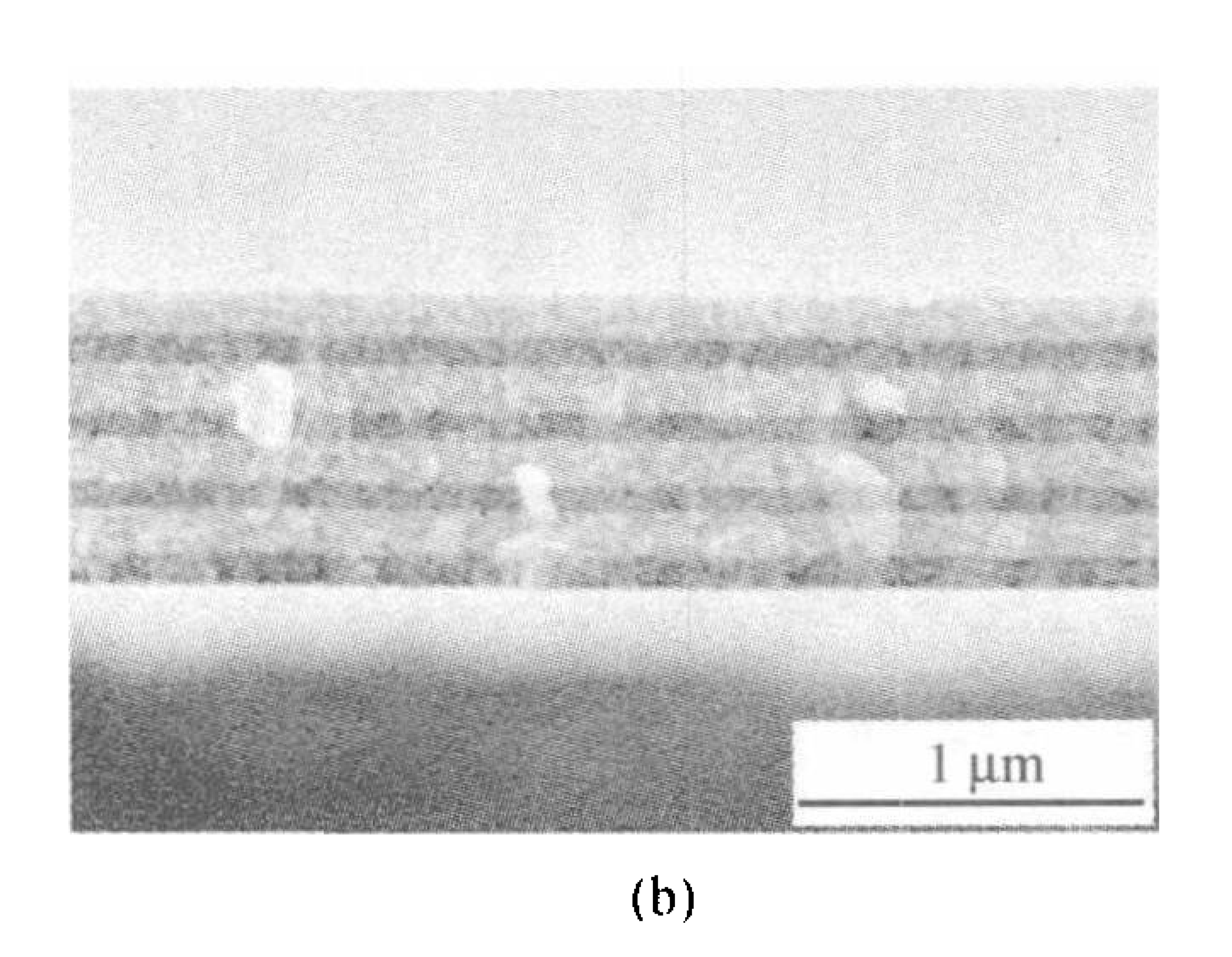
则在垂直于介质层的方向上会产生光子带隙. 一束光垂直于介质层面入射，将在不同介质交界面上发生反射. 当入射光波长 λ 满足

$$\lambda = 2(n_1 d_1 + n_2 d_2) \tag{10-1}$$

关系(其中 n_1, d_1 和 n_2, d_2 分别为两种介质层的折射率和厚度)时，反射光发生干涉，使得这个波长的光完全被反射掉，无法通过介质，从而形成一维光子带隙. 图 10-4 为两种一维光子晶体结构的侧面 SEM 形貌像[5]，它们分别为 SiO_2/SnO_2 (SiO_2 层与 SnO_2 层交替排列)和 TiO_2/SnO_2 (TiO_2 层与 SnO_2 层交替排列). 一维光子晶体结构简单，制作简便，制备方法有真空镀膜技术、溶胶-凝胶技术、分子束外延等.



(a)



(b)

图 10-4 一维光子晶体结构的侧面

(a) SiO_2/SnO_2; (b) TiO_2/SnO_2

对二维光子晶体而言，在两个方向上介电常数是空间位置的周期性函数，具有光子带隙特性[6~10]. 如图 10-5(a)所示，二维光子晶体由平行排列的介质杆组成，在垂直于介质杆的方向(两个相互垂直的方向)上介电常数是空间位置的周期性函数，而在平行于介质杆的方向上介电常数不发生变化. 又如打孔的薄膜结构也可构成二维光子晶体，孔的排列方式一般为三角形、四边形和六边形结构等，如图 10-5(b)所示. 此外，由均匀一致的胶体球排列而成的单层结构在层面上

(二维)具有周期性排列,也可视为二维光子晶体,如图 10-5(c)所示[6].通过调节杆、孔的直径以及间距大小,或调节胶体球的尺寸可以实现不同频率与带宽的光子禁带.制备二维光子晶体一般采用激光刻蚀法、电子束刻蚀法和外延生长法等.

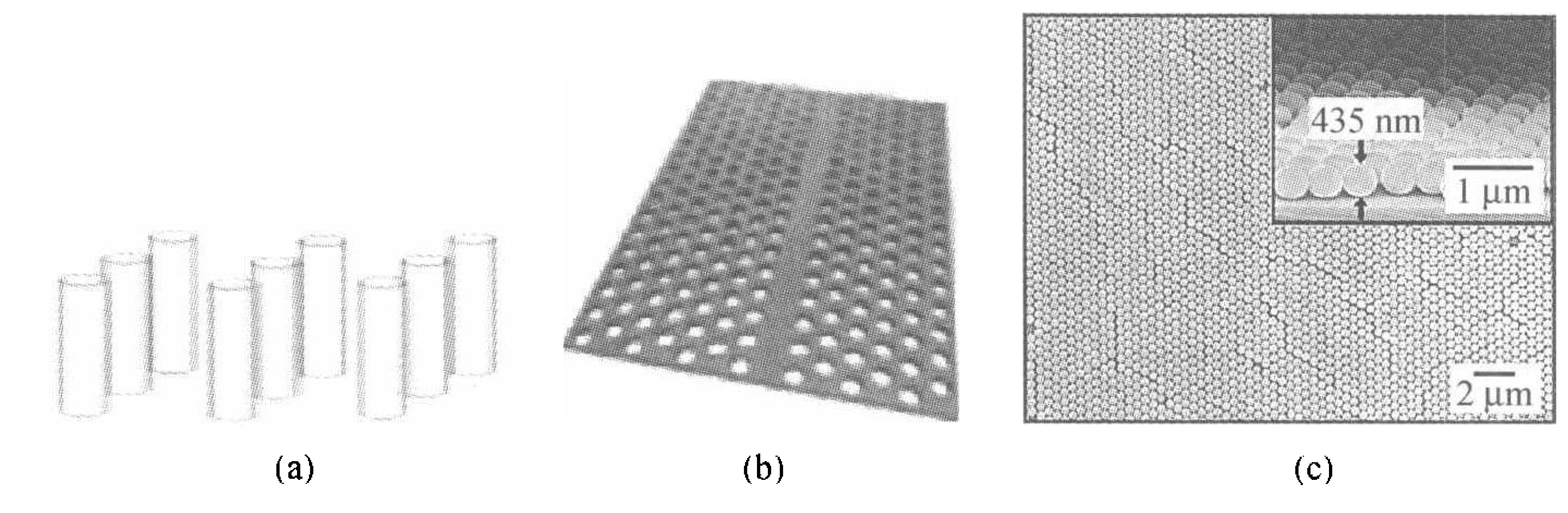


图 10-5　二维光子晶体的结构

(a) 平行排列的介质杆;(b) 打孔的薄膜结构;(c) 单层胶体球排列

对三维光子晶体而言,在三个方向上介电常数都是周期性变化的,具有比一维和二维光子晶体更高的对称性,三维光子晶体中可以出现完全光子禁带.完全光子禁带是指在一定频率范围内,任何偏振于传播方向的电磁波都被严格禁止.图 10-6(a)和(b)所示的蛋白石和反蛋白石结构就是三维光子胶体.在实际应用中,三维光子晶体有着更广泛的应用前景.

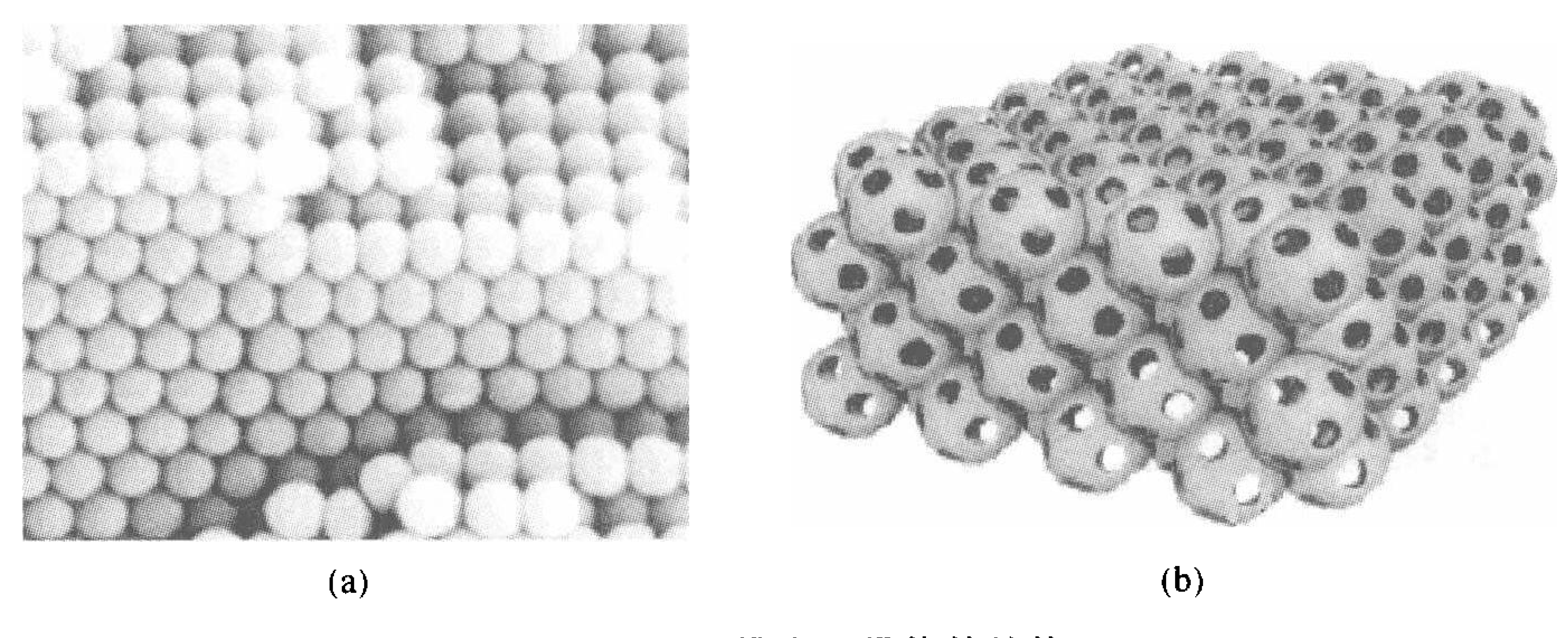


图 10-6　三维光子晶体的结构

(a) 蛋白石结构;(b) 反蛋白石结构

10.1.2　光子晶体的基本特性

光子晶体是由两种介质周期性排列而成的新型材料,其最根本的特征是具有光子带隙,即一定频率的光波在光子晶体的特定方向上被散射,不能通过,从而形成光子能带的禁带.因此,光子晶体又称为光子带隙材料.

对于光子晶体的理解,可以借助于人们已经很熟悉的理想晶格中电子的运动特性理论,及其成熟的能带理论. 在理想晶格中,原子规则排列成晶格,晶格具有周期性,相应地晶体中的电子受到一个具有晶格周期性的等效势场的调制,该周期性势场的解可以根据布洛赫(Bloch)定理和微扰理论求得,从而获得电子的能带结构.

当光在由周期性排列的介电材料组成的光子晶体空间中传播时,受到周期性的调制作用,这与电子在单晶材料中受到周期性的晶格调制有着相同之处,因此我们对光子晶体一些特性的理解可以借鉴于半导体的特性.

表 10-1 给出了光子晶体和半导体特性的比较[4]. 从表中不难看出,光子晶体与半导体在物理中的基本规律方面有很多相似之处,故而我们可以将半导体的一些研究方法移植到光子晶体中. 需要指出,光子是玻色子,而电子是费米子.

表 10-1 光子晶体与半导体特性的比较

	光子晶体	半导体
结构	不同介电常数介质的周期性分布	周期性势场
研究对象	电磁波(光)在晶体中的传播;玻色子(光子)	电子的输运行为;费米子(电子)
本征方程	$\nabla\times\left[\frac{1}{\varepsilon(r)}\nabla\times\boldsymbol{H}(r)\right]=\frac{\omega^2}{c^2}\boldsymbol{H}(r)$	$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x)\right]\boldsymbol{\psi}(x)=\boldsymbol{E\psi}(x)$
本征值	电场强度、磁场强度(矢量)	波函数(标量)
基本特性	光子禁带;光子局域	电子禁带;缺陷态
尺度	电磁波(光)波长	原子尺寸

根据固体物理知识,对于包括半导体在内的晶体材料,由于晶格周期性势场的作用,场中运动电子的能级形成能带,能带与能带之间存在着能隙. 光子晶体是折射率在空间周期性变化的介电结构,当其变化的周期和光的波长为同一数量级时,介质的周期性所带来的布拉格(Bragg)散射使得一定频率范围的光波不能传播,从而形成光子能带的禁带. 如果这些禁带在所有方向上的带宽都大到可以相互重叠,则称这种光子晶体具有完全带隙. 光子晶体实际上对整个电磁波谱都是成立的,因此在各个电磁波段都有应用.

光子带隙的一个很重要的作用就是抑制自发辐射. 自发辐射的概率与光子态密度的数目成正比,如图 10-7(a)所示. 当原子被放在一个光子晶体里面,且它自发辐射的光频率正好落在光子禁带内时,由于该频率光子的态的数目为零,因此自发辐射概率为零,自发辐射也就被抑制[11],如图 10-7(b)所示. 另一种情况,原子在有缺陷的光子晶体中自发辐射被增强,如图 10-7(c)所示.

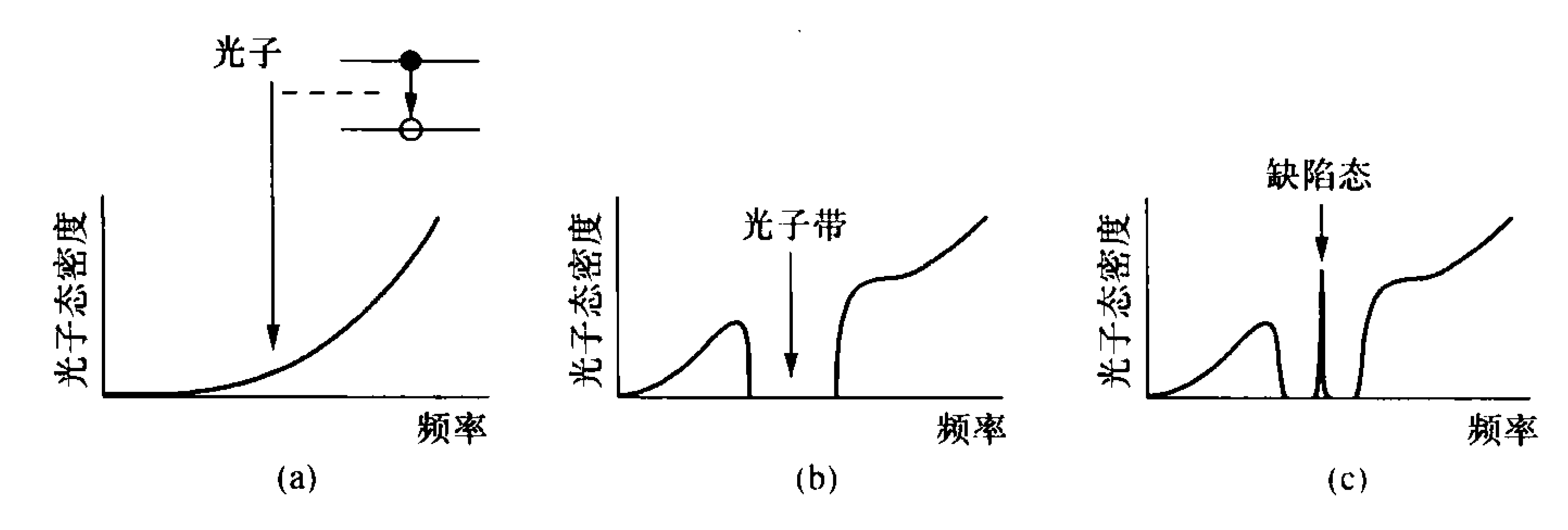


图 10-7　光子带隙对原子自发辐射的影响

(a) 自由空间中光子的运动;(b) 自发辐射在光子晶体中被抑制;
(c) 自发辐射在有缺陷的光子晶体中被增强

光子禁带的性质受到介电常数配比以及光子晶体结构的影响. 一般来说,光子晶体中两种介质的介电常数比越大,入射光被散射得越强烈,就越有可能出现光子禁带. 为了得到具有完全带隙的光子晶体结构,需要从两方面考虑: 一是提高介电常数比,即使用折射率高的材料;二是从结构上消除对称性引起的能带简并.

1990 年,Ho 等[12] 首先成功地预言了在一种具有金刚石结构的三维光子晶体中存在完整的光子禁带,禁带出现在第二条与第三条能带之间. 如图 10-8 所示,光子晶体是由折射率为 3.6 的球形介质构成的金刚石结构,空气填充于球形介质的四周,介质的填充比(所占空间体积的比)为 0.34,于是计算得到图示的光子能带.

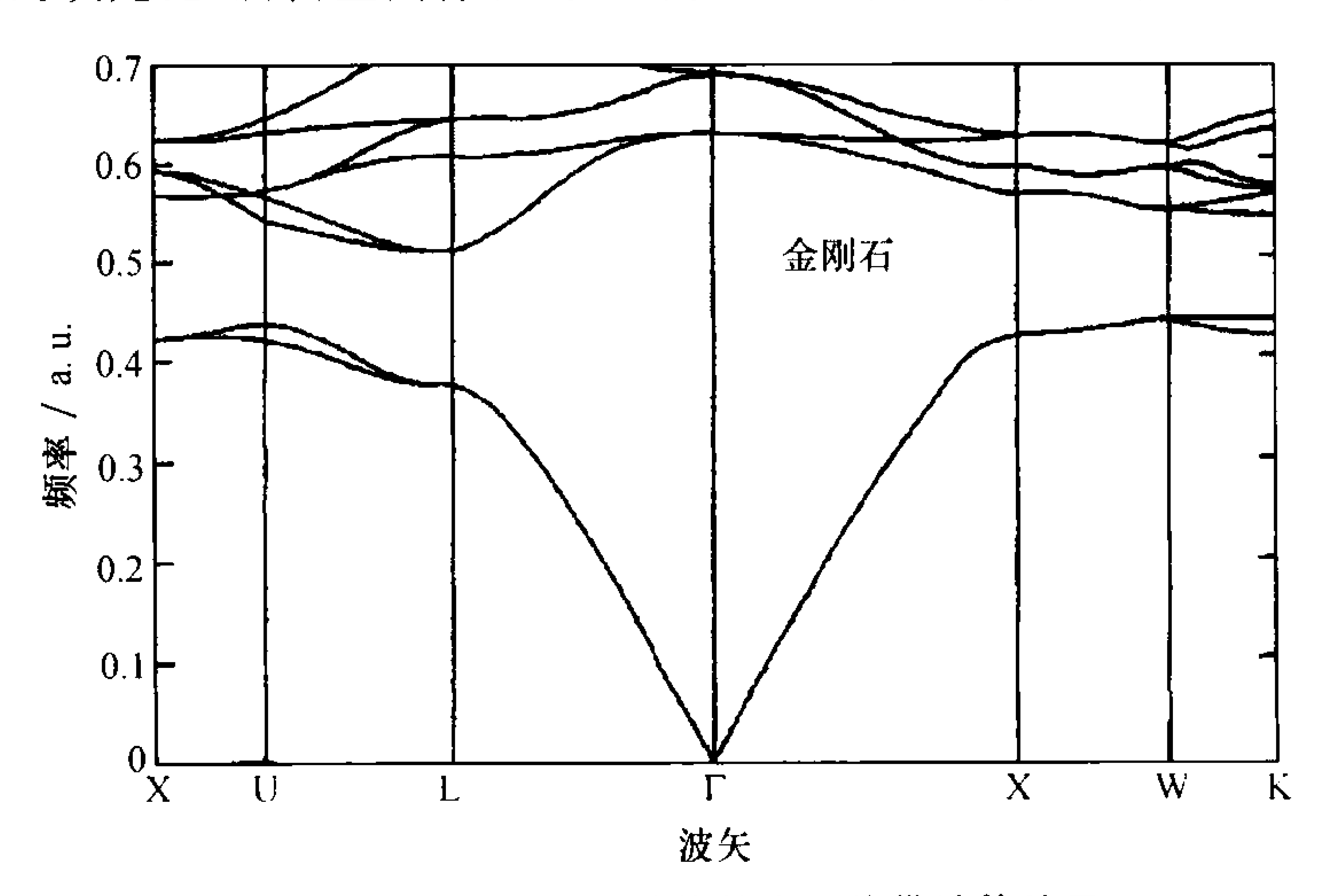


图 10-8　三维金刚石结构的光子能带计算结果

光子晶体的理论计算主要是基于 Maxwell 方程:

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t}, \tag{10-2}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = -\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{J} + \frac{1}{c}\frac{\partial \varepsilon \boldsymbol{E}}{\partial t}, \tag{10-3}$$

$$\nabla \cdot \varepsilon \boldsymbol{E} = 4\pi\rho, \tag{10-4}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{H} = 0, \tag{10-5}$$

式中 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 表示电场强度和磁感应强度，$\boldsymbol{J}$ 为自由电流密度，ρ 为自由电荷密度，ε 为介电常数，c 是真空中光速. 一般情况下，$\boldsymbol{J}$ 和 ρ 为 0. 合并式(10-2)和(10-3)，消掉电场强度 $\boldsymbol{E}$ 后可以得到如下的方程：

$$\nabla \times \frac{1}{\varepsilon} \times \boldsymbol{H} = \frac{\partial^2 \boldsymbol{H}}{\partial \varepsilon t^2}. \tag{10-6}$$

在量子力学中，认为 $\boldsymbol{H}(t) = \boldsymbol{H}\mathrm{e}^{\ \mathrm{i}\omega t}$，$\omega$ 为角频率. 这样式(10-6)就可以变为

$$\nabla \times \frac{1}{\varepsilon} \nabla \times \boldsymbol{H} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \boldsymbol{H}. \tag{10-7}$$

这是一个无限空间上的 Hermitian 问题，它的解是一个连续的频率.

接着需要考虑 ε 的周期性问题，这对于光子晶体能带的产生具有关键的意义，我们可以看到这个方程的一个重要性质就是它的标度不变性，可以任意选择一个周期 a，系统中的任何距离都是 a 的整数倍，角频率 ω 是 $2\pi c/a$ 的整数倍，也就等效地将频率表示为 a/λ. 由于光子晶体是一种折射率空间周期变化的材料，即介电常数 ε 是一个周期函数. 这样由布洛赫定理，方程的解可以表示为 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}$ 的形式($\boldsymbol{k}$ 是布里渊区中的波矢)，即

$$\boldsymbol{H} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}\ \ \omega t)} \boldsymbol{H}_k, \tag{10-8}$$

式中 $\boldsymbol{H}_k$ 是一个空间的周期性函数，把式(10-8)代入式(10-6)，可以得到关于 $\boldsymbol{H}_k$ 的方程：

$$(\nabla + \mathrm{i}\boldsymbol{k}) \times \frac{1}{\varepsilon}(\nabla + \mathrm{i}\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{H}_k = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \boldsymbol{H}_k. \tag{10-9}$$

求解这个方程就可以得到光子晶体的能带结构.

光子晶体的另一个重要特性是光子局域. 当光子晶体的周期性或对称性受到破坏时，在光子带隙中将出现缺陷态. 例如光子晶体中存在点缺陷时，与缺陷态频率吻合的光子会被限制在缺陷位置，一旦偏离缺陷位置，光就将迅速衰减，这样光子晶体中的光子就会被局域在这个点缺陷附近. 对应于光子禁带对自发辐射的抑制，光子晶体也可以增强自发辐射，只要增加该频率光子的态的数目便可实现. 如在光子晶体中加入杂质，光子禁带中就会出现品质因子非常高的缺陷态，且具有很大的态密度，这样便可以实现自发辐射的增强，如图 10-7(c)所示.

10.1.3 光子晶体的应用

光子晶体由于可以有效地控制光子的行为，应用十分广泛. 光子晶体的应用涉及光学研究的很多领域，如利用光子晶体反射光和局域光的基本原理制备的光子晶体激光器具有激励阈值低、能量转换效率高、波长可调和便于集成的特点；利用光子晶体的光子禁带和光栅衍射效应可以提高发光二极管(light emitting diode，简称 LED)的出光效率，扩大了 LED 的应用范围；此外，光子晶体还在全光开关、滤波器、隐身技术、集成光路等方面有广泛的应用.

1. 光子晶体光波导

传统的电介质波导可以支持直线传播光，但在拐角处会损失能量. 特别是当弯角很小时，这种损失就会变得非常大. 光子晶体波导可以改变这种情况，它不论是对直线路径还是对转角路径都有很高的效率，能够把至少 98%的能量传递到光波导的另一端，而且易于实现[13]. 如图 10-9 所示，在完好的二维光子晶体中去除连续空间中的一些介质，为光波提供一条通路，从而构成光子晶体光波导.

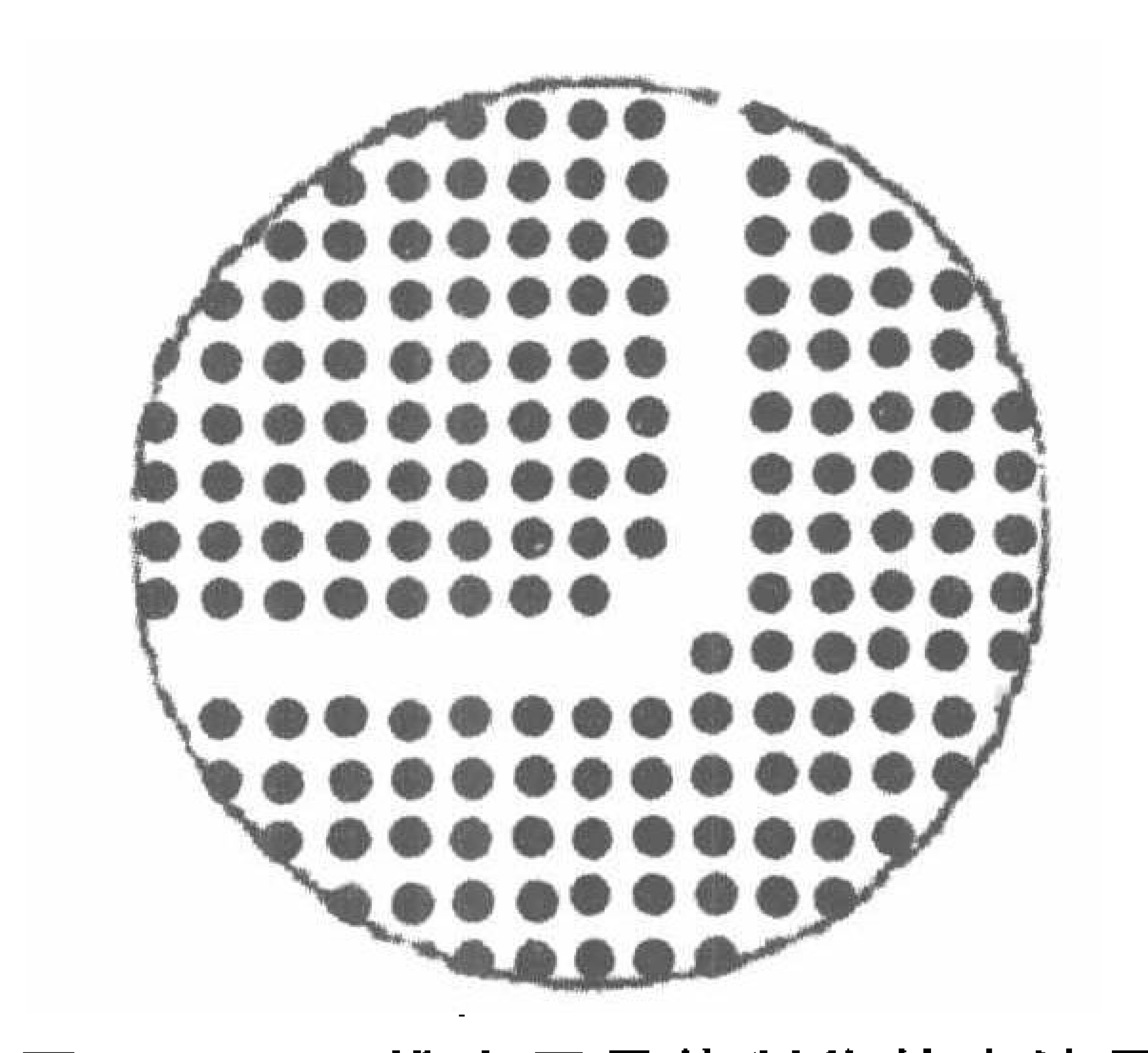


图 10-9 二维光子晶体制作的光波导

2. 光子晶体全反射镜

传统的金属反射镜在很大的频率范围内可以反射光，但在红外和某些光学波段有较大的吸收. 而高性能反射镜是利用频率落在光子带隙中的光子或电磁波不能在光子晶体中传播的原理，选择没有吸收的介电材料制备的光子晶体可以反射任何方向的入射光，反射率几乎为 100%. 理论和实验表明，只要选择适当的介电材料，即使是一维光子晶体也可以作为全方位反射镜[14].

3. 光子晶体超棱镜

常规的棱镜对波长相近的光几乎不能分开，但用光子晶体做成的超棱镜[15]的分光能力比常规的要强 100～1000 倍，而体积只是常规的 1%. 如对波长为 1.0 μm

和 0.9 μm 的两束光，常规棱镜不能将它们大角度地分开，但采用光子晶体超棱镜后可以将它们分开到 60°角. 这对光通信中的信息处理有重要的意义.

4. 低阈值激光器

激光器在物理学、化学、医学、信息及军事领域都有着重要的应用，但传统的半导体激光器由于受到半导体激光材料能带宽度和器件本身尺寸的限制，存在很多局限，如激励阈值高、发散角不理想、相干性较差等，有时难以满足现代科学技术的特殊要求.

利用光子晶体的光子局域特性（引入缺陷态）制备的激光器具有大功率、低阈值等特性，可以大大改善激光器的输出特性[16~23]. 其原理为：若在光子晶体中引入线缺陷，缺陷态将构成一个波导，这样激光与自发辐射都沿波导方向发出，几乎所有的自发辐射都用来激发工作物质而无其他损失，从而使激光器阈值大大降低，同时提高了能量转换效率. 美国斯坦福大学的 Altug 等[16]提出了一种由一系列二维耦合光子晶体微腔排列而成的新型激光器（低阈值激光器），其 SEM 形貌像如图 10-10 所示.

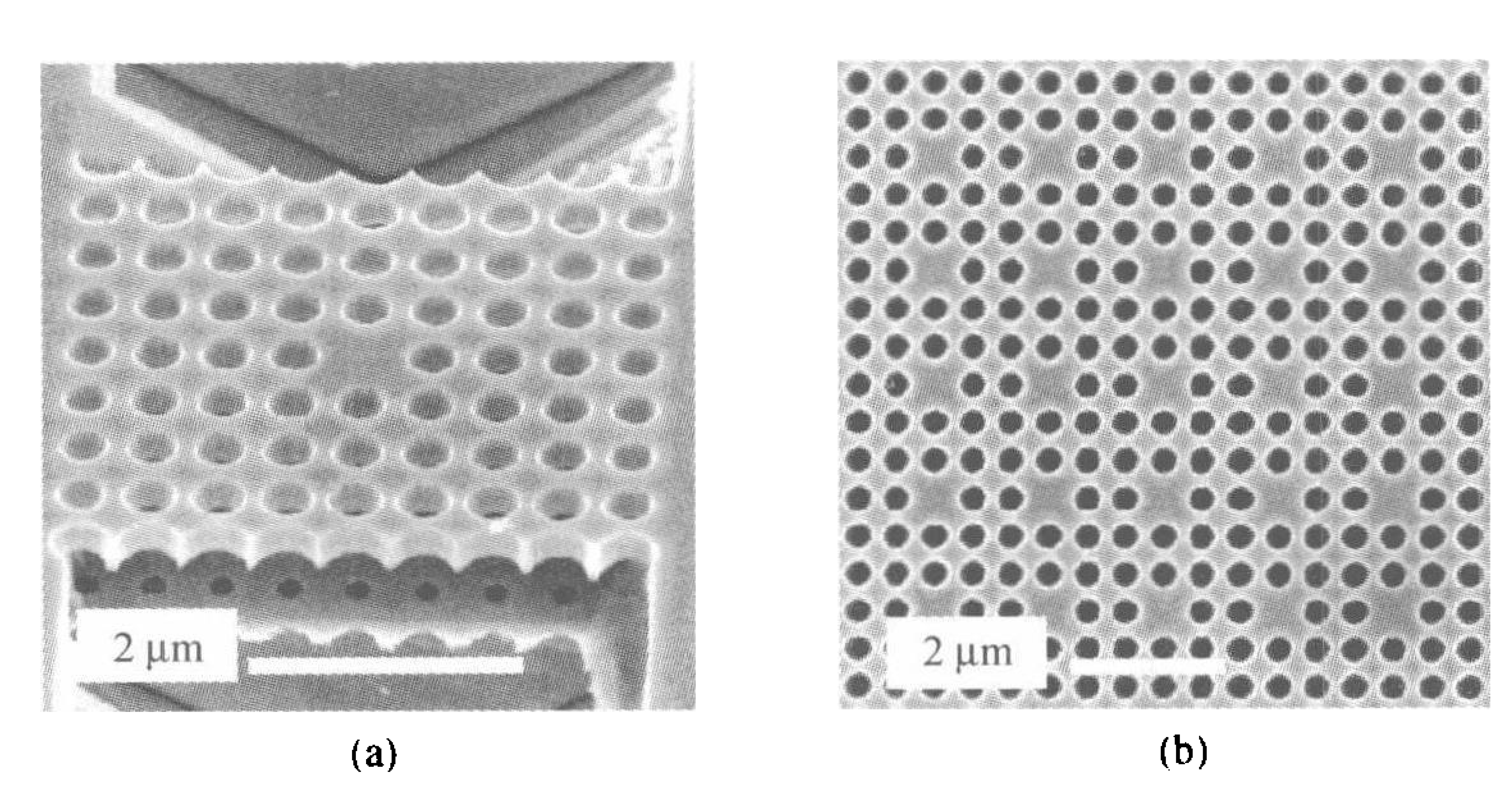


图 10-10　低阈值激光器的 SEM 形貌像

(a) 光子晶体单微腔激光器；(b) 光子晶体多微腔激光器

低阈值激光器的工作原理示意图如图 10-11(a)所示[23]，光子带隙效应使光子晶体在激励光脉冲作用下发射激光. 图 10-11(b)是激光发射强度与波长的关系图，图 10-11(c)是激光发射强度与激励能量的关系图，每次激励脉冲能量只需达到 200 nJ 就可产生激光发射，脉冲的中心波长位于 611.25 nm，半高宽为 0.17 nm[参见图 10-11(b)中插图]. 这种激光器具有低阈值、单模输出、高输出功率和高能量转换效率等特点，可广泛应用在光通信和集成光路领域中.

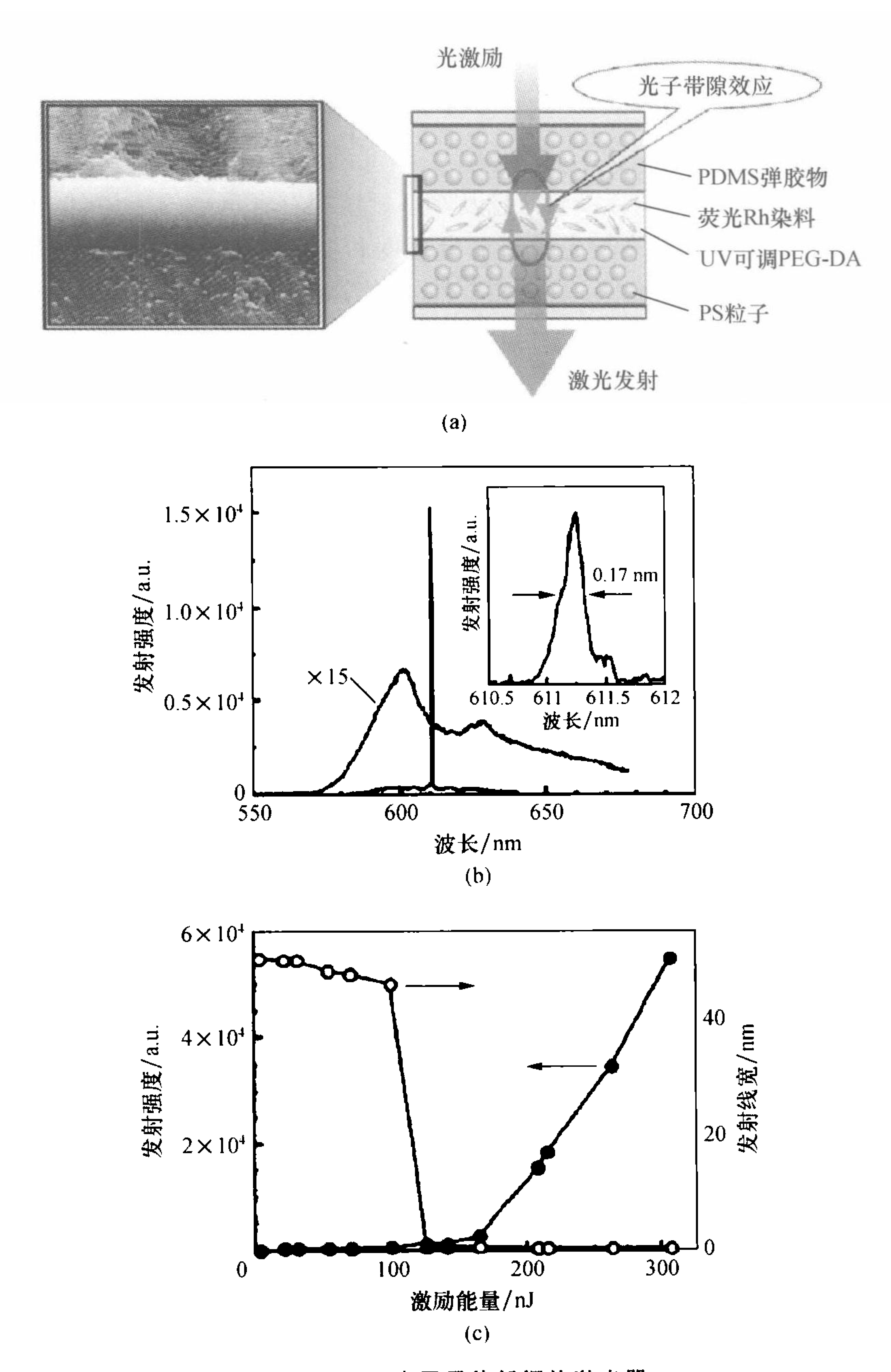


图 10-11 光子晶体低阈值激光器

(a) 工作原理示意图；(b) 光子晶体激光器发射强度与波长的关系；

(c) 光子晶体激光器发射强度与激励能量的关系

5. **光子晶体全光开关**

Scalora 等[24]提出光子晶体全光开关的想法：开始时探测光能够通过光子晶体，光开关处于“导通”状态；当有泵浦光作用于光子晶体时，探测光被光子晶体全部反射回来而不能通过光子晶体，此时光开关就处于“关闭状态”，由此实现对探测光束传输的开关控制. 光子晶体全光开关有三个重要指标：超快速时间响应、低泵浦功率和高开关效率[24~29]. 龚旗煌课题组[29]以有机非线性共轭聚合物材料为基础，发展了一种通过激发态电荷转移来同时实现材料的超快速时间响应和近共振增强非线性光学效应的新方法. 通过近共振增强非线性光学效应，可以获得较大的三阶非线性光学系数；而利用分子间的超快速激发态电荷转移，可以实现超快速的非线性时间响应. 利用这两种因素，能够实现同时具有较大的三阶非线性光学系数和超快速非线性时间响应特性. 实现的光子晶体全光开关的泵浦光功率密度从几个 GW/cm^2 的数量级降低到了 0.1 MW/cm^2 的数量级，即将全光开关的泵浦功率降低了 4 个数量级，且开关效率高达 80%，实现了 1.2 ps 的超快速开关时间，如图 10-12 所示. 这样就同时实现了超快速时间响应、低泵浦功率和高开关效率的光子晶体全光开关.

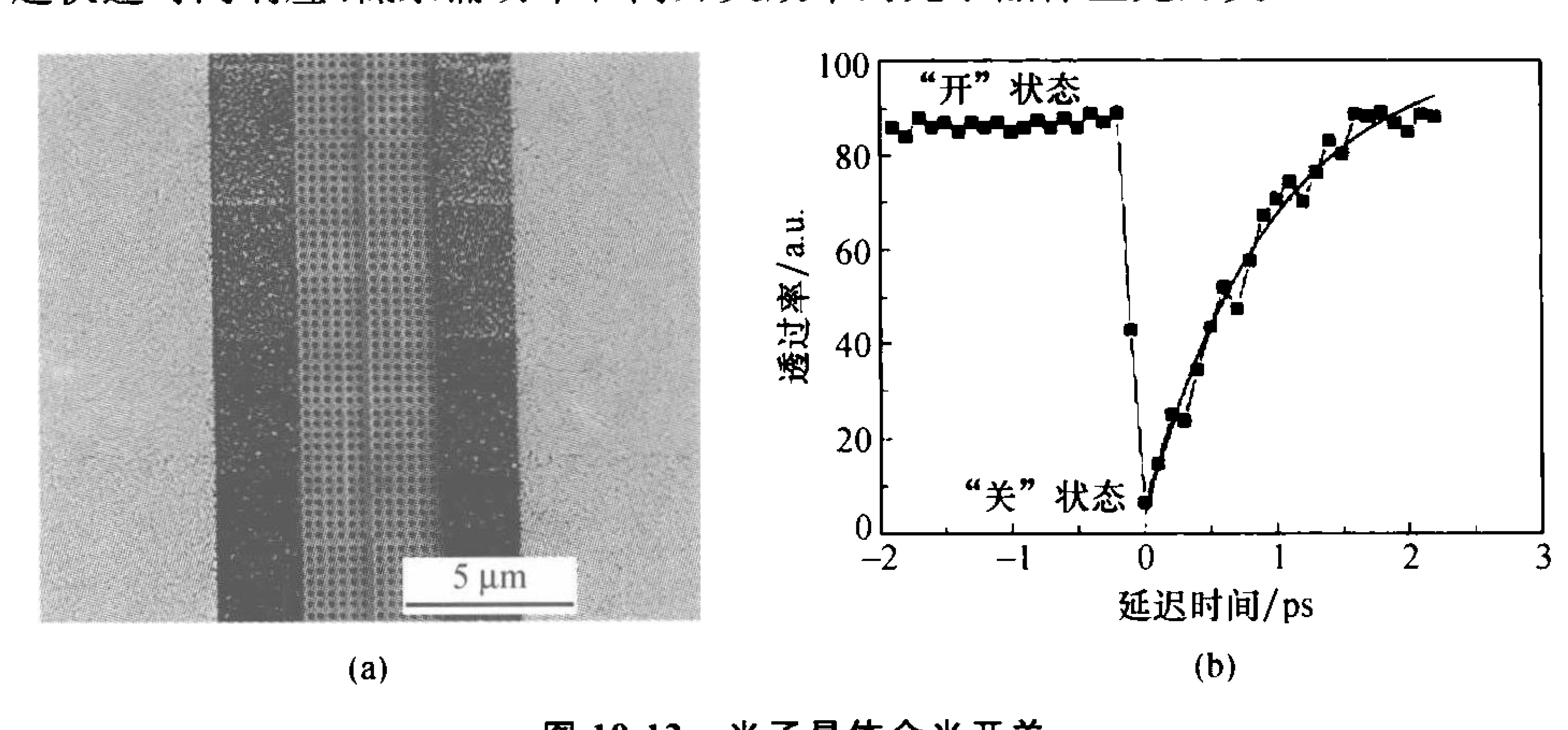
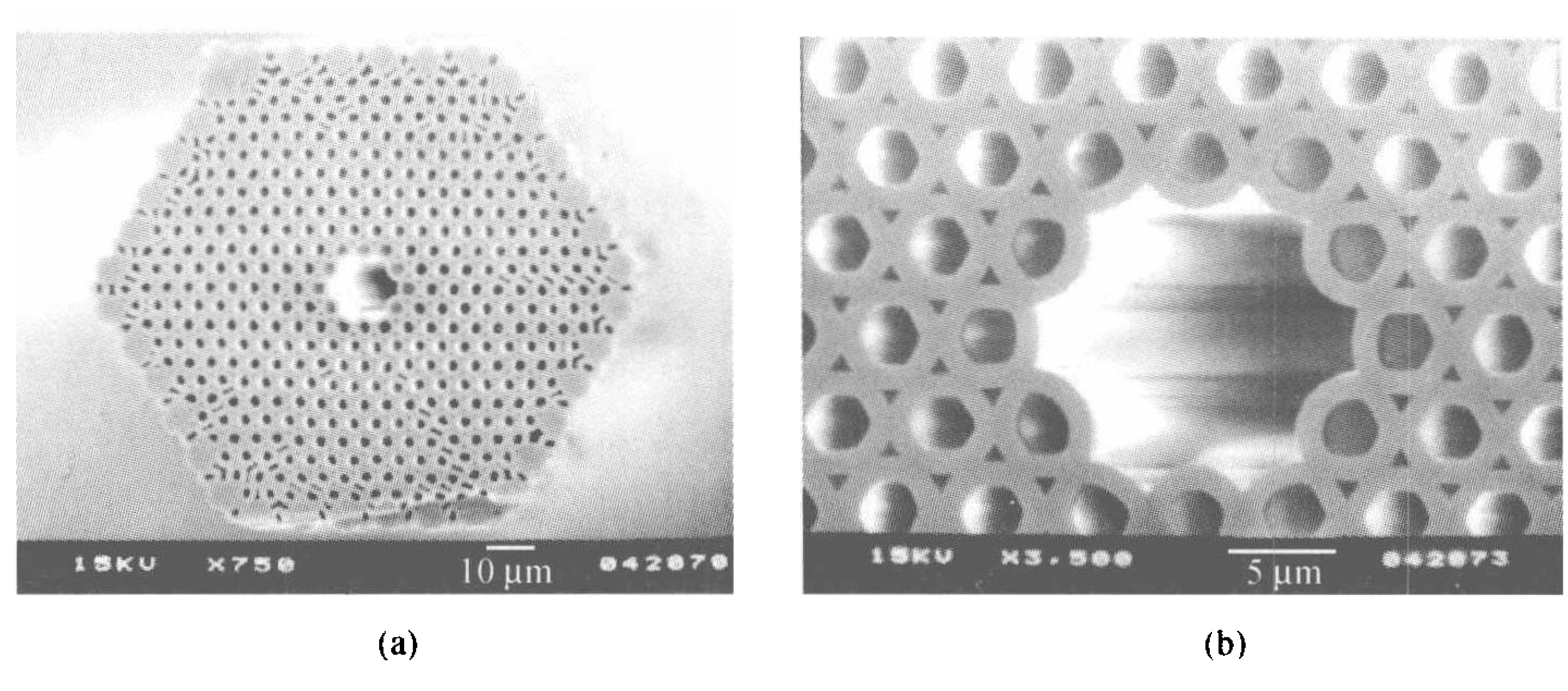


图 10-12 光子晶体全光开关

(a) 光子晶体的 SEM 形貌像；(b) 超快速非线性响应特性

6. **光子晶体光纤**

对于传统的光纤，光在纤芯中虽然通过全反射进行传播，但材料还是对光存在着小的吸收，且传统光纤在长距离传输时还会发生信号延迟现象，限制了数据的精确接收. 光子晶体光纤可保证能量基本无损失，且不会出现信号延迟的问题. 基于光子禁带效应导光的光子晶体光纤具有结构设计灵活的特点，可以根据实际需要设计其尺寸[30~34]，如图 10-13 所示. 已有的研究表明，光子晶体光纤具有高耦合效率、低弯曲损耗、可控色散等特性，在光纤通信领域有着极其美好的应用前景.



(a)　(b)

图 10-13　光子晶体光纤的 SEM 形貌像

(a) 低放大倍数;(b) 高放大倍数

7. 高效率发光 LED

LED 以其功耗低、寿命长、体积小及可靠性强等特点成为一种应用十分广泛的固态光源.传统的 LED 大多采用平板结构,由于半导体-空气界面的内反射效应,导致 LED 的部分发射光损失到高折射率衬底材料中,从而降低了 LED 的发光效率.将光子晶体引入到 LED 中,可以更好地控制内部传输的光子的自发辐射,提高出光效率[35~38].例如利用光子晶体的光子局域效应,在光子晶体结构中引入一个点缺陷形成微腔结构,它可以将光子局域化,在光子晶体中复合产生对应于缺陷模式波长的光子,这些光子将以单个的缺陷响应模式隧穿发射.因为仅有一个模式被发射,于是得到了单模发射的 LED,这种 LED 具有非常好的空间相干性,是一种高效率发光二极管.

8. 光子晶体滤波器

光滤波器作为光学系统中的一个重要元件,在光路集成和光通信领域得到广泛应用.利用光子晶体的光子带隙特点,可以有效改进光滤波器的滤波性能[39~45].光子晶体滤波器的滤波阻带区对透过光的抑制很容易达到 30 dB 以上,且带阻边沿的陡峭度可以做到接近 90°.若在光子晶体中引入缺陷态可得到带宽很窄的窄带滤波器.光子晶体滤波器的这些优点使光子晶体滤波器在光学信息精密测量、集成光路、波分复用技术、卫星遥感测量等领域有着广阔的应用前景.用离子束在聚苯乙烯薄膜上刻蚀出规则排列的圆柱空气孔,并引入线缺陷制成二维光子晶体滤波器[44];如图 10-14 所示,实验中得到该滤波器的线宽为 2.4 nm,Q 值(品质因数)为 230,峰值透过率大于 90%.通过改变线缺陷的宽度可以调节光子晶体滤波器的滤波特性,包括光透过峰的位置及品质因数.

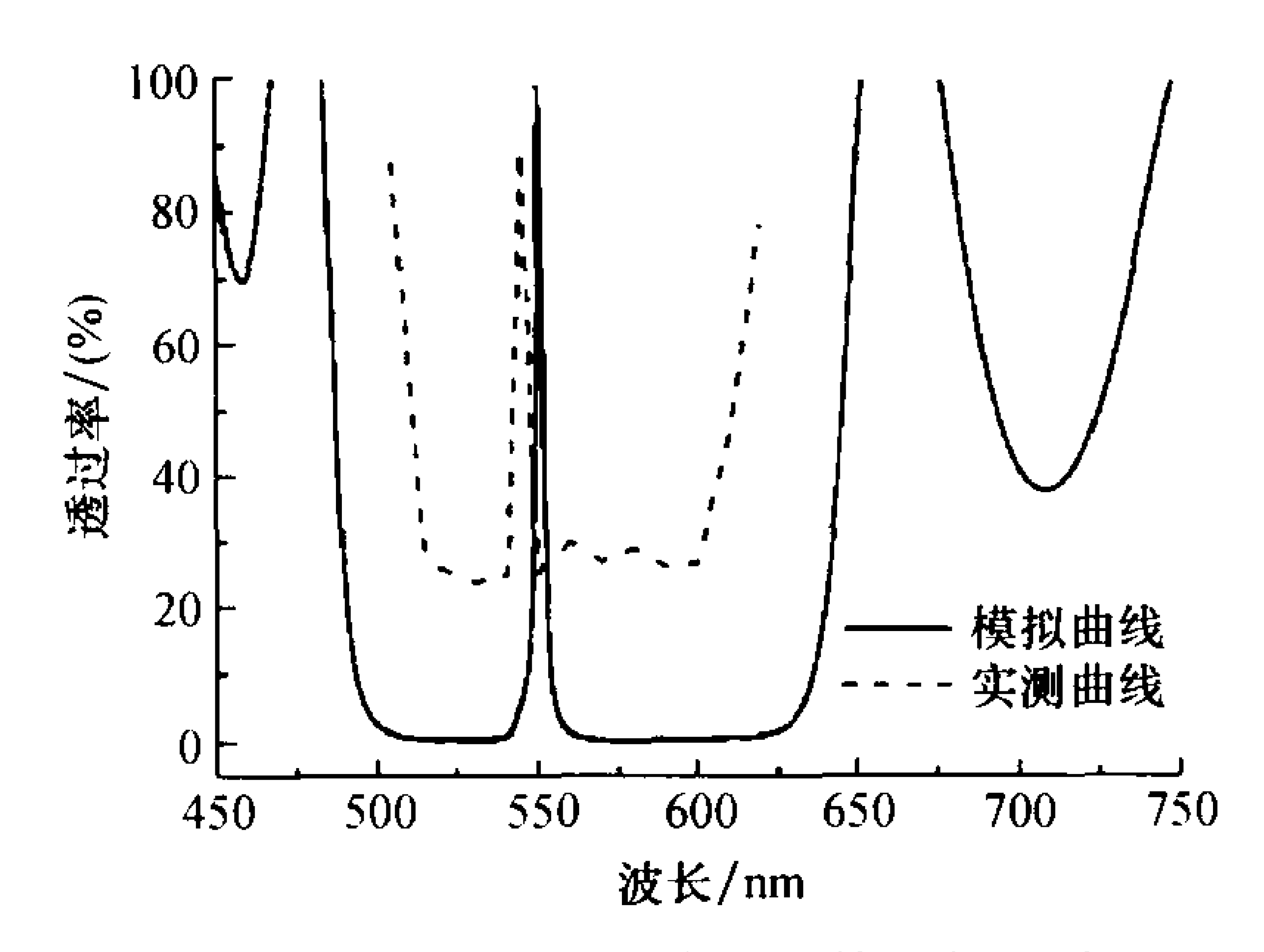


图 10-14 光子晶体滤波器的透射光谱

9. 集成光路

集成光路就是采用类似于半导体集成电路的制造方法，把光学元件以薄膜形式集成在同一基底上. 光子晶体器件在尺寸上要远远小于传统光电器件，综合利用光子晶体的各种性能，可以制成大频率范围的光子晶体偏振器、高效率 LED、光开关、光波导、光存储器等. 例如 Vlasov 等[46]利用低损耗硅光子晶体波导制成超紧凑集成光路，使单个硅芯片上的一个光脉冲的群速度降低到 1/300 以下，这一成果在全光存储和全光开关方面有着潜在的应用前景.

除以上几个方面外，光子晶体的应用还很多，如隐身技术[47,48]、化学及生物传感器[49~52]等. 总之，光子晶体的特点决定了其优越的性能，因此它极有潜力取代很多传统的光电器件而成为高端光学产品，其应用前景将对社会经济发展产生深远的影响.

§10.2 光子晶体薄膜的制备及光学特性

10.2.1 自上而下制备法

光子晶体的自上而下(top-down)制备法延用了微电子加工技术，其总体思路就是以宏观材料为基础，采用物理、机械或化学的方法使材料的尺度减小到所需要的微观尺度，并且出现周期性的介电结构，从而具有光子晶体的性质. 自上而下制备法包括机械钻孔法、光刻蚀法和电子束刻蚀法等.

1991 年，Yablonovitch 等[53]用钻孔法制备了世界上第一个具有完全带隙的三维光子晶体. 如图 10-15 所示，在一块高介质材料 (GaAs，折射率为 3.6)的底板平面上覆盖一层具有三角形点阵的圆孔掩模，采用机械方法在底板上钻出许多孔道，

以偏离中心轴(与底板垂直)35.26°的方向对每个空气洞钻孔3次,这3次钻入方向彼此之间的夹角为120°,从三维来看,这是一种面心立方结构.机械钻孔法得到的光子晶体的光子带隙位于微波波段,但由于加工技术的限制,人们很难得到光子带隙处于红外及可见光波段的光子晶体,另外机械加工过程费时费力,不利于实际应用.

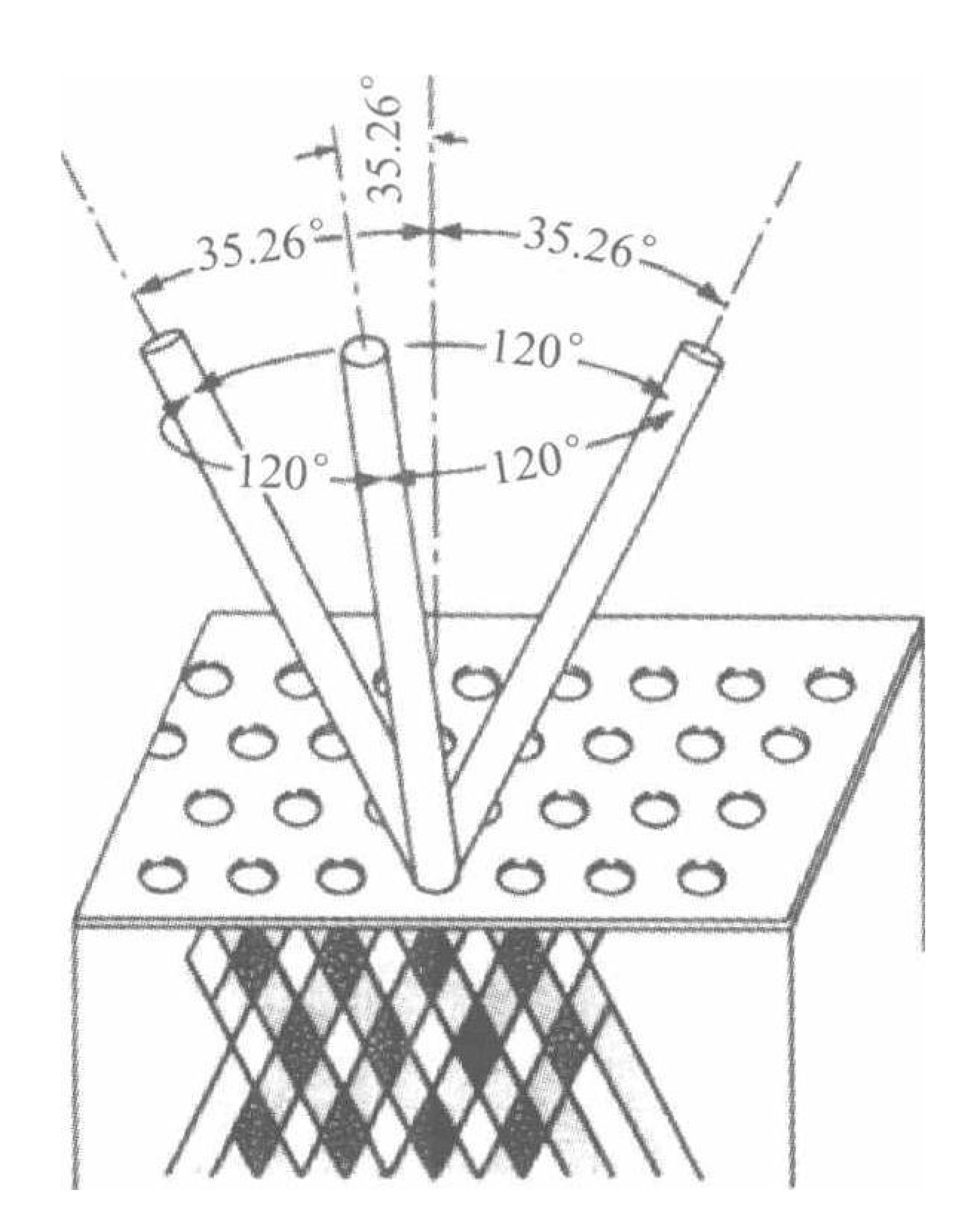


图 10-15 用钻孔法制备三维光子晶体结构示意图

光刻蚀技术一直是半导体工业中的重要技术,随着半导体工业的飞速发展,光刻蚀技术也得到了长足的进步.光刻蚀技术是一种典型的自上而下微加工技术,也是目前为止最成功、最可靠和最基本的微加工技术.利用光刻蚀技术分层叠加,可以实现一种被称为木堆结构的光子晶体[54].若结合沉积、腐蚀等其他技术,可以制备更多材料的木堆结构的光子晶体[55~60].然而,由于光学衍射的限制,传统光刻蚀技术的加工分辨率很难小于100 nm.

新近发展了一系列纳米级图案化技术[61~67],包括电子束刻蚀、X射线刻蚀、激光直写、全息成像刻蚀、扫描探针刻蚀等,其分辨率可以达到纳米数量级,这些新技术也被应用于光子晶体的制备.不过这些方法需要的仪器精密昂贵,且制作耗时、成本较高.

10.2.2 自下而上制备法

光子晶体的自上而下制备法具有可控性强、晶体质量高等特点,但制作效率低、成本高,且对实验设备的要求很高;而自下而上(down-top)制备法可以弥补前者的不足.所谓自下而上法制备光子晶体,就是将单分散微球组装成周期性结构,从而得到由微球介质和空气介质组成的光子晶体.最常见的方法有重力场沉降组

装法、空间限制组装法和毛细力驱动自组装法等.

1. 重力场沉降组装法

重力场沉降组装法简称重力沉降法，是一种将单分散微球排列成三维有序晶体结构的最简单方法[68~71]. 将一定浓度和体积的单分散微球分散液置于平底容器中，静置待其自然沉降即可. 通常无机胶体颗粒（如 SiO_2）的密度比水大，因此可以通过自身重力沉降的方法，得到一定薄膜厚度的蛋白石结构的光子晶体. 这种方法是仿照天然蛋白石的形成过程，人工制备的蛋白石光子晶体，其缺陷数量要明显少于天然蛋白石，具有实际的应用价值.

重力沉降法看似简单，但实际上包含了重力沉降、平移扩散（布朗运动）和结晶（成核和生长）等多个复杂过程. 此方法成功的关键在于对一些参数的严格控制，如胶体微球的尺寸、密度以及沉降速率. 只有当胶体微球尺寸足够大（>100 nm）、密度高于分散介质且沉降速度足够慢时，胶体微球才会沉降于底部形成有序排列.

重力沉降法主要的局限性有以下几点：① 对晶体表面形貌和晶体的层数很难控制；② 得到的样品多为尺寸不定的多晶结构；③ 沉积所需时间较长，通常为几个星期甚至几个月；④ 对胶体微球的尺寸有特定要求，粒径过大则会因沉降速度过快而形成无序结构，粒径过小则会在分散介质中呈热力学平衡状态，而无法形成紧密堆积结构.

Blaaderen 等[72]对此方法进行了改进，使用图案化表面对胶体微球进行模板定向生长，提高了光子晶体的质量. 人们还探索了其他改进的组装方法，例如 Vos 等[73]和 Kumacheva 等[74]分别在离心场和震荡剪切场的作用下进行组装，以提高单分散胶体微球排列结构的有序性.

2. 空间限制组装法

华盛顿大学的夏幼南课题组[75~78]提出了一种利用物理空间限制来组装胶体球光子晶体的方法，如图 10-16 所示，将单分散胶体球分散液用注射器通过玻璃管注入到两层玻璃的夹层中间，整个装置置于超声波振荡器上，在超声作用下，溶剂从周边小孔排出，从而使胶体球选择最佳位置排列，得到紧密的三维面心立方结构. 这种方法相对重力沉降法有很多优点：① 排列时间缩短，一般只需 2 天左右；② 排列质量好，对所得晶体的层数和表面形貌更加可控；③ 对胶体球尺寸的选择范围很大，可以将 50 nm～1 μm 的胶体球在两块玻璃夹层间组装成高度有序的结构.

(a)

(b)

图 10-16　空间限制法制备三维胶体球光子晶体

(a) 空间限制法示意图;(b) 制备的聚苯乙烯的胶体球光子晶体

3. 毛细力驱动自组装法

Denkov 等[79]在各种基底上使用毛细力驱动自组装法得到了胶体球的二维周期性结构,示意图如图 10-17 所示.将含有单分散胶体球的液体滴在水平放置的基底上,随着溶剂的挥发,胶体球由于受到毛细力而相互吸引,形成六方密堆的晶格结构.利用光学显微镜跟踪整个自组装过程发现:当液层厚度接近胶体球的尺寸时,会形成一些有序的成核区;随着胶体球颗粒不断地向成核区聚集,最终形成密排结构.

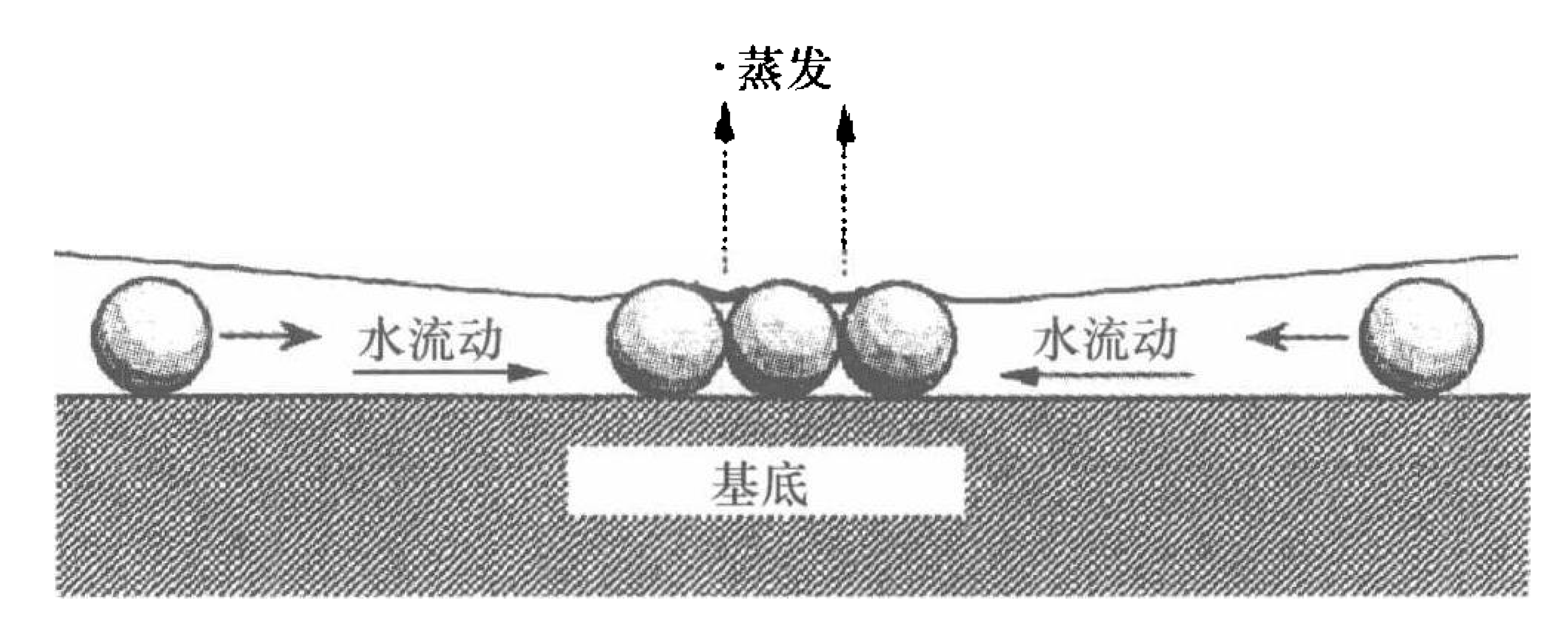


图 10-17　毛细力驱动自组装过程示意图

Jiang 等[80]对此方法进行了改进，提出利用基于毛细力驱动的垂直沉积法来制备三维胶体球光子晶体. 将一片经过清洁处理的亲水玻璃片垂直插入到单分散胶体微球溶液中并保持固定不动，在毛细力的作用下，胶体球颗粒在基片-液体-空气界面形成的弯月面内进行自组装. 随着溶剂的挥发，导致液面下降，在基底表面形成单层或多层胶体球光子晶体. 这种方法简单实用，能得到大面积的三维周期性结构，且可以利用溶液浓度和温度调节光子晶体的层数.

利用毛细力驱动的垂直沉积法制备三维胶体球光子晶体过程中，由于胶体颗粒沉降使形成的胶体溶液出现自上而下的浓度梯度，从而导致薄膜不均匀，由上到下密度逐渐增加. 为避免大胶体球颗粒沉降过快问题，很多学者在毛细力驱动的垂直沉积法的基础上作了一些改进. Sato 等[81]提出采用机械提升基片向上运动的方法来减小粒子沉降过快对结晶的影响. Yang 等[82]则采用磁力搅拌的方法来消除重力的影响，实现了更大直径(700～2500 nm)胶体球的组装. Norris 等[83]通过在溶液的竖直方向引入一个温度梯度来补偿胶体球颗粒的重力沉降问题，他们在容器的底部和顶部将温度分别控制在 80 ℃和 65 ℃，温差引起的对流足以平衡掉胶体球颗粒过快沉降造成的浓度梯度. Ozin 课题组[84]采取恒温加热快速蒸发的方法来抵消大粒子过快的沉淀速度，在接近乙醇沸点的温度下(79.8 ℃)，在玻璃基底上得到厚度均匀的胶体球光子晶体薄膜. Park 等[85]采用双基片代替单基片，通过两块紧靠的平行基片之间的移步提拉得到光子晶体薄膜.

4. 静电斥力自晶法

人们制备出了所谓“软”光子晶体结构[86]. 从胶体球结构上来看，可以分成两种类型：一类称为“硬”胶体光子晶体，即胶体微球互相紧密接触，呈密堆积结构，胶体微球占空比约为 74%，我们在通常情况下得到的胶体光子晶体就是这类；另一类称为“软”胶体光子晶体，即在这种结构中，表面带电的胶体微球之间由于静电斥力互相并不实际接触，而是靠静电斥力“固定”在分散的三维点阵上，并形成长程有序阵列. 这类光子晶体的制备需满足苛刻的条件：良好的单分散性、适当的环境温度、一定的微球数密度、微球的表面电荷密度以及分散介质反向离子的浓度等等. Wang Wei 等[87]报道了通过改变“软”光子晶体中胶体微球密度来调制其布拉格衍射峰位置.

5. 电泳沉积法

利用电泳沉积法制备光子晶体的装置示意图如图 10-18 所示，带电的胶体颗粒在滞留电场作用下定向移动并在与其所带电荷相反的电极上沉积，自组装成三维有序周期结构.

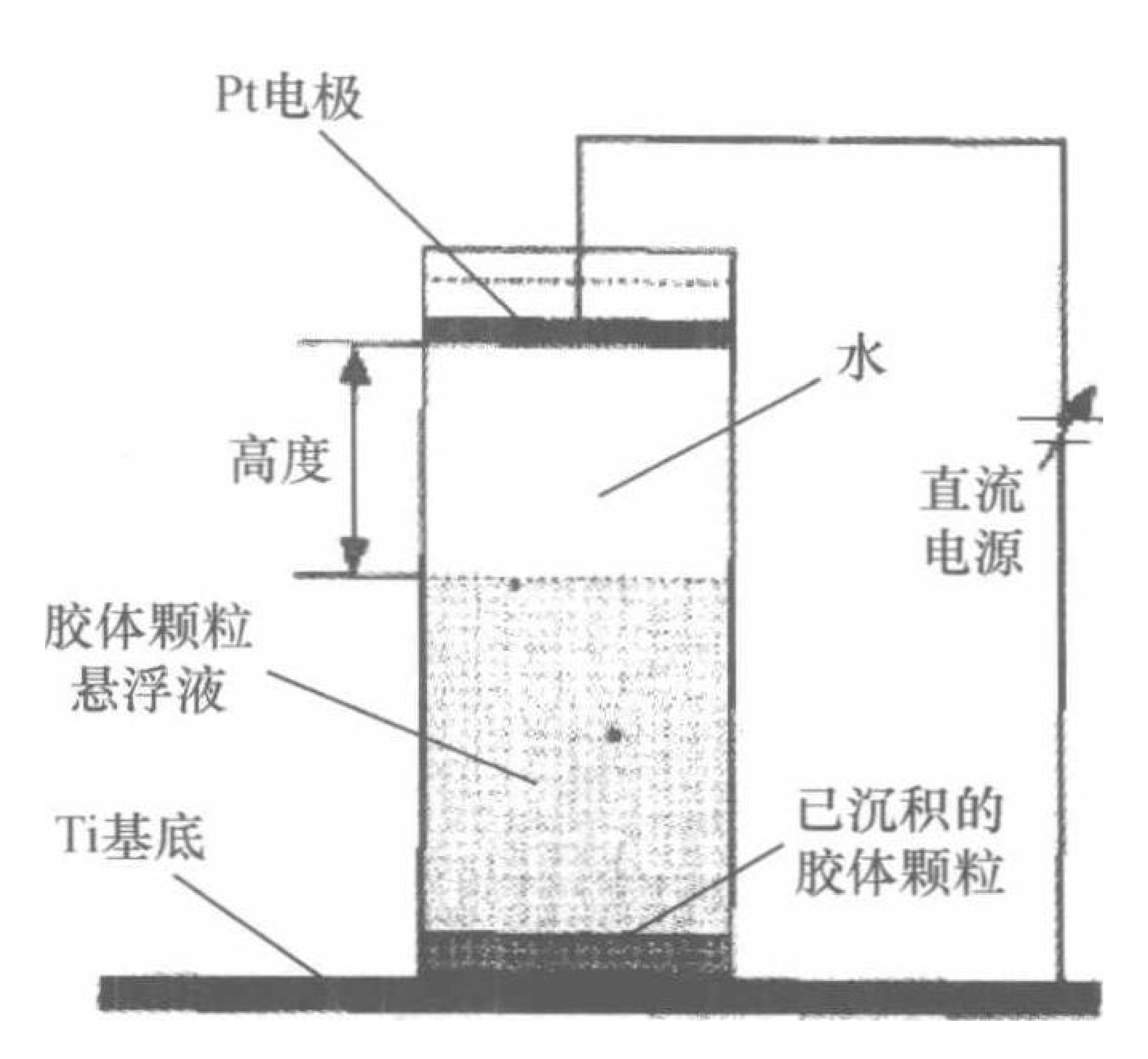


图 10-18 电泳沉积法制备光子晶体装置示意图

Holgado 等[88]利用带电的 SiO_2 胶体颗粒在溶液中的电泳现象来控制其沉降速率，图 10-18 为装置示意图. 将一个直径为 2 cm 的聚甲基丙烯酸甲酯管固定在镀 Ti 的硅片上，管中注入 SiO_2 胶体颗粒溶液，镀 Ti 的硅片作为负电极，另一个电极选用具有高氧化还原势的 Pt. 当两个电极与直流电源连接后可以在之间的空间产生一个电场，SiO_2 胶体颗粒在这个电场的作用下荷电且有序地沉积在 Ti 基底上. 实验证明，通过直流源电压的改变可以控制胶体颗粒的沉降速率，从而可以制备不同大小的胶体颗粒的三维光子晶体. 这个方法不仅可以将胶体颗粒的自组装时间缩短至几分钟，而且还可以在三维光子晶体空隙中填充纳米晶体来调节其光子带隙结构[89]. 虽然该方法具有很大的优点，但是其对实验条件要求严格，如胶体颗粒表面的电荷密度要相同，温度要适当，胶体颗粒在分散稀释液中的体积百分数等要很好地控制.

10.2.3 模板辅助制备法

三维光子晶体结构的自下而上制备法具有技术成本低且可重复性高等特点，但也存在一些自身的局限性，一般来讲，得到的三维有序周期性结构由于胶体球材料的折射率较小，使得光子带隙过窄，且面心立方结构本身也不易得到完全的光子带隙，不利于光子晶体在实际中的应用. 为此，研究人员以蛋白石结构的光子晶体为模板，制备了反蛋白石结构的光子晶体，以提高材料折射率，从而得到完全带隙的光子晶体. 通常采用的方法是将高折射率材料或者其前驱体填充到胶体球有序阵列的空隙之中，然后选择性除去胶体球模板，就得到有序的微孔结构，即反蛋白石结构，如图 10-19 所示. 制备方法有化学气相沉积法(CVD)[90,91]、原子逐层沉积法(ALD)[92~94]、电化学沉积法[95,96]、化学液相填充法[97,98]、纳米晶煅烧法等.

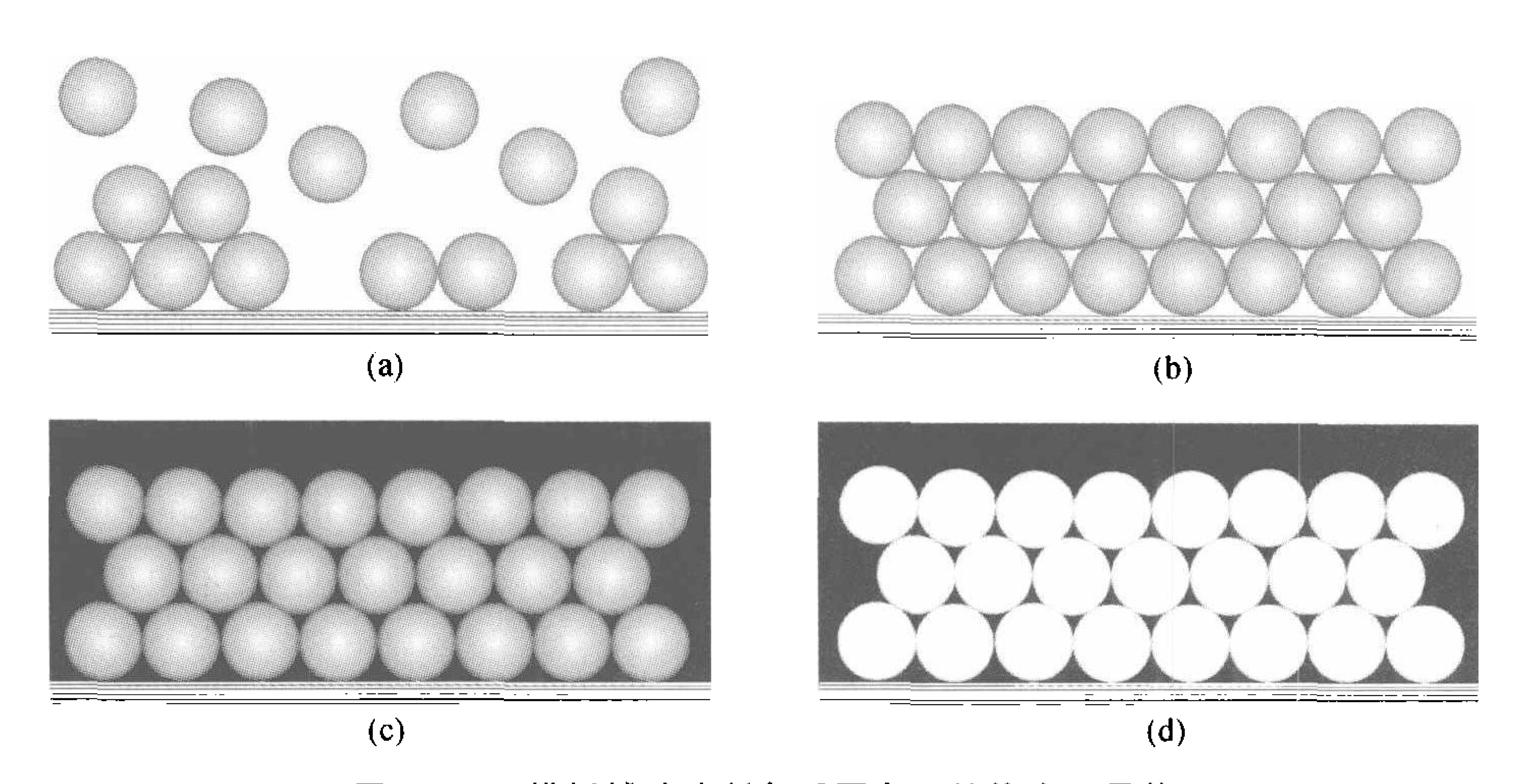


图 10-19　模板辅助法制备反蛋白石结构光子晶体

(a) 胶体粒子悬浮液;(b) 自组装成模板——蛋白石结构;
(c) 填充介质并固化;(d) 除去模板——反蛋白石结构

(1) 化学气相沉积法. 以乙硅烷气体为母体通过蛋白石的内表面,在其上均匀沉积出硅纳米簇,然后在适当的温度下加热得到多晶硅. 这种方法填充均匀,填充量可以控制,填充率高,但该方法的适用范围小.

(2) 化学液相填充法. 将制备材料的溶液通过毛细作用渗入蛋白石结构的空隙,空隙中的溶胶与空气中的水蒸气反应而凝胶固化,除去模板后即可得到具有反蛋白石结构的材料. 这个方法条件温和、设备简单,但其后续过程中的预处理会引起溶剂的大量蒸发而导致材料收缩,出现一些结构缺陷,从而导致填充率和有效光折射系数的减少.

(3) 纳米晶煅烧法. 用比蛋白石最小孔道小得多的纳米晶,填充到蛋白石结构的空隙中,然后在适当温度下煅烧,除去模板后即可得到反蛋白石结构的材料. 该方法具有以下优点: 材料的收缩小,可得到大尺寸的反蛋白石结构材料,不必高温处理,方法简单且产率较高. 但该方法中使用的模板需具备煅烧条件.

10.2.4　SiO_2 胶体球单分散性及大小的控制

胶体球的单分散性(即相对标准差 σ_r)和平均尺寸 $\bar{x}$ 是制备过程中的两个重要指标. 由统计学知识可知

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}, \tag{10-10}$$

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%, \tag{10-11}$$

其中 x_i 为单个胶体球的直径，n 为胶体球个数，σ 为标准差

$$\sigma=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-x)^2}{n-1}},\quad n>5.$$

胶体球的高单分散性是成功制备高质量胶体球光子晶体的关键，而胶体球的平均尺寸决定了光子带隙的位置. 邓天松[99]在研究制备单分散性胶体球的工作中提出了一种在水溶液中合成有机-无机杂化 SiO_2 胶体球的方法，该合成方法的优点是合成中仅使用了一种反应物(有机硅烷)和一种溶剂(水)，并且一步反应得到了有机-无机杂化的 SiO_2 高单分散胶体球. 通过改变反应物和催化剂浓度，杂化 SiO_2 胶体球的尺寸可在 360～770 nm 之间变化，相对标准差小于 2%. 反应条件对胶体球尺寸有很大的影响，如增大反应物浓度或减小催化剂浓度，都能使胶体球尺寸增大，反之亦然. 引入均匀成核和生长的概念可以解释胶体球形成的原理和反应条件的影响. 扫描电子显微镜图像表明，胶体球表面光滑，且具有丰富的产量、一致的尺寸和形状. 傅里叶变换红外光谱和固态 ^{29}Si 核磁共振谱确认了胶体球中乙烯基的存在且与 Si 原子相连. 这种方法也可应用于设计和合成其他有机-无机杂化材料，特别是单分散表面修饰 SiO_2 胶体球.

1. 实验

(1) 材料准备：乙烯基三乙氧基硅烷(VTES，95%)[或 3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS，95%)，或苯基三乙氧基硅烷(PhTES，98%)]、正硅酸乙酯(TEOS，95%)、吐温 20(Tween-20)、氨水($NH_3 \cdot H_2O$，25%)和无水乙醇.

(2) 材料合成：采用溶胶-凝胶法在水溶液中合成高单分散胶体球. 典型合成方法如下：将 3 mL VTES 加入到 50 mL 的 H_2O 中，充分搅拌(300 r/min). 刚开始得到的是浑浊液，经过约 2 h 后，有机液滴全部溶解，得到透明的溶液. 保持搅拌速率不变，将 0.2 mL 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 逐滴加入到 VTES 的水溶液中，在室温下反应约 1 h，得到胶体球悬浊液. 整个混合体系包含 0.27 mol/L 的 VTES 和 0.20 mol/L 的 NH_3. 反应完成后，为了除去杂质(如氨水、水和未反应的 VTES)，对得到的胶体球悬浊液进行离心(3000 r/min)，去掉上层清液后，用乙醇清洗，然后超声分散在乙醇中. 经过多次循环后，分散在乙醇中备用.

MPTMS/PhTES 杂化 SiO_2 胶体球的合成方法和 VTES 类似，反应物改为 3 mL 的 MPTMS/PhTES(对 PhTES，加入 1.5 mL 的 Tween-20). 此外，还需制备纯的 SiO_2 胶体球用于红外分析中与杂化 SiO_2 胶体球作对比测试. 将 5 mL 包含 TEOS 的乙醇溶液加入到 35 mL 含有氨水的乙醇溶液中，混合溶液包含 0.3 mol/L 的 TEOS 和 1 mol/L 的 $NH_3 \cdot H_2O$，在常温下搅拌约 6 h，得到纯 SiO_2 胶体球.

合成的胶体球尺寸依赖于很多实验参数，包括反应物浓度、催化剂浓度、溶剂

与反应物/催化剂的比例、搅拌速率、反应温度和反应时间等. 这里,重点讨论反应时间、反应物浓度、催化剂浓度以及反应温度对胶体球尺寸的影响.

不同反应条件下有机-无机杂化 SiO_2 胶体球的平均尺寸及相对标准差在表 10-2 中列出,由式(10-10)和式(10-11)计算的 x_i 为单次 SEM 测量所得的胶体球直径,所测胶体球个数 n 约 200 个,所有的反应均在室温和恒定的搅拌速率(300 r/min)下进行.

表 10-2 不同反应条件下 SiO_2 胶体球的平均尺寸($\bar{x}$)和相对标准差(σ_r)

样 品	有机硅烷	反应物/mL	氨水/mL	pH	$\bar{x}$/nm	σ_r/(%)
1	VTES	0.8	0.1	10.84	—	--
2	VTES	1	0.1	10.84	436	1.34
3	VTES	3	0.1	10.84	587	1.03
4	VTES	5	0.1	10.84	774	0.73
5	VTES	3	0.025	10.60	748	1.21
6	VTES	3	0.2	11	513	1.47
7	VTES	3	0.5	11.23	439	1.80
8	VTES	3	5	11.72	361	1.90
9	MPTMS	3	0.1	10.84	1282	1.33
10	PTES	3	0.1	10.84	830	3.80

2. 反应时间

加入催化剂 5 min 后取出少量胶体球溶液,迅速分散在大量乙醇中,使反应停止. 通过 SEM 观察发现所得的胶体球尺寸和单分散性几乎与反应 1 h 或更长时间的结果一样,说明反应至少在数分钟内就已基本完成.

3. 反应物 VTES 浓度

加入 VTES 量的多少,即溶液中 VTES 浓度,对胶体球尺寸影响很大. 图 10-20(a),(b)和(c)为不同 VTES 浓度下杂化 SiO_2 胶体球的 SEM 形貌像. 通过改变 VTES 的量(从 1 mL 到 5 mL),胶体球尺寸可以在 436～774 nm 之间变化,即胶体球尺寸随 VTES 浓度的增大而增大,图 10-21 中的曲线表明胶体球尺寸随 VTES 浓度线性增加.

值得注意的是,VTES 量不能太少. 当 VTES 的量少于 1 mL 时,似乎由于量的不足,不能得到球形的杂化 SiO_2 胶体颗粒. 图 10-22 是 VTES 的量为 0.8 mL 时的结果,颗粒形状不规则且表面不光滑. 为了得到表面光滑的球形颗粒,VTES 和水的比例必须大于 1∶50.

(a)　　(b)

(c)

图 10-20　不同 VTES 浓度下得到的杂化 SiO_2 胶体球的 SEM 形貌像

(a) VTES 的量 1 mL，胶体球尺寸 436 nm；(b) VTES 的量 3 mL，胶体球尺寸 587 nm；(c) VTES 的量 5 mL，胶体球尺寸 774 nm

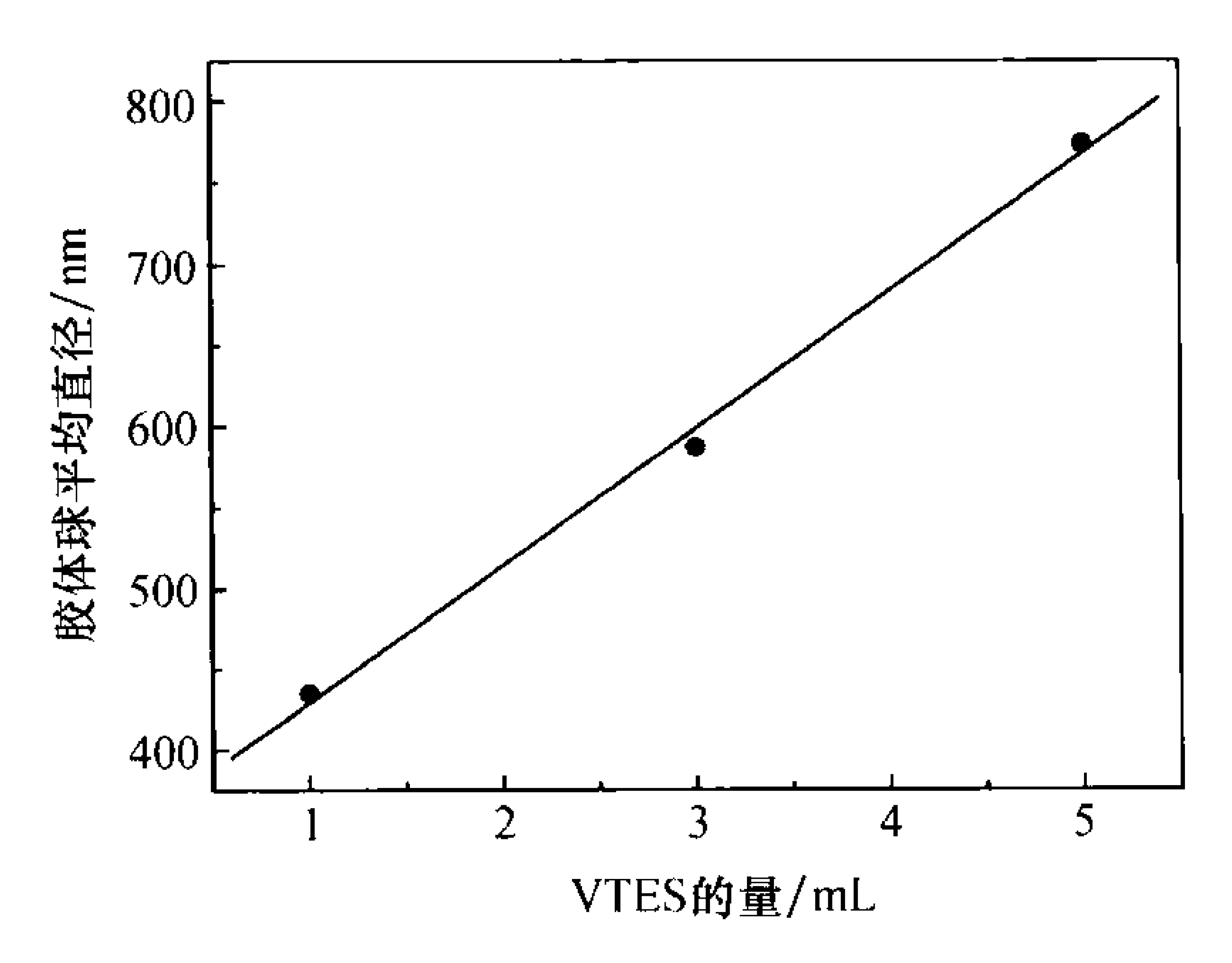


图 10-21　胶体球尺寸与加入 VTES 的量(浓度)成线性关系

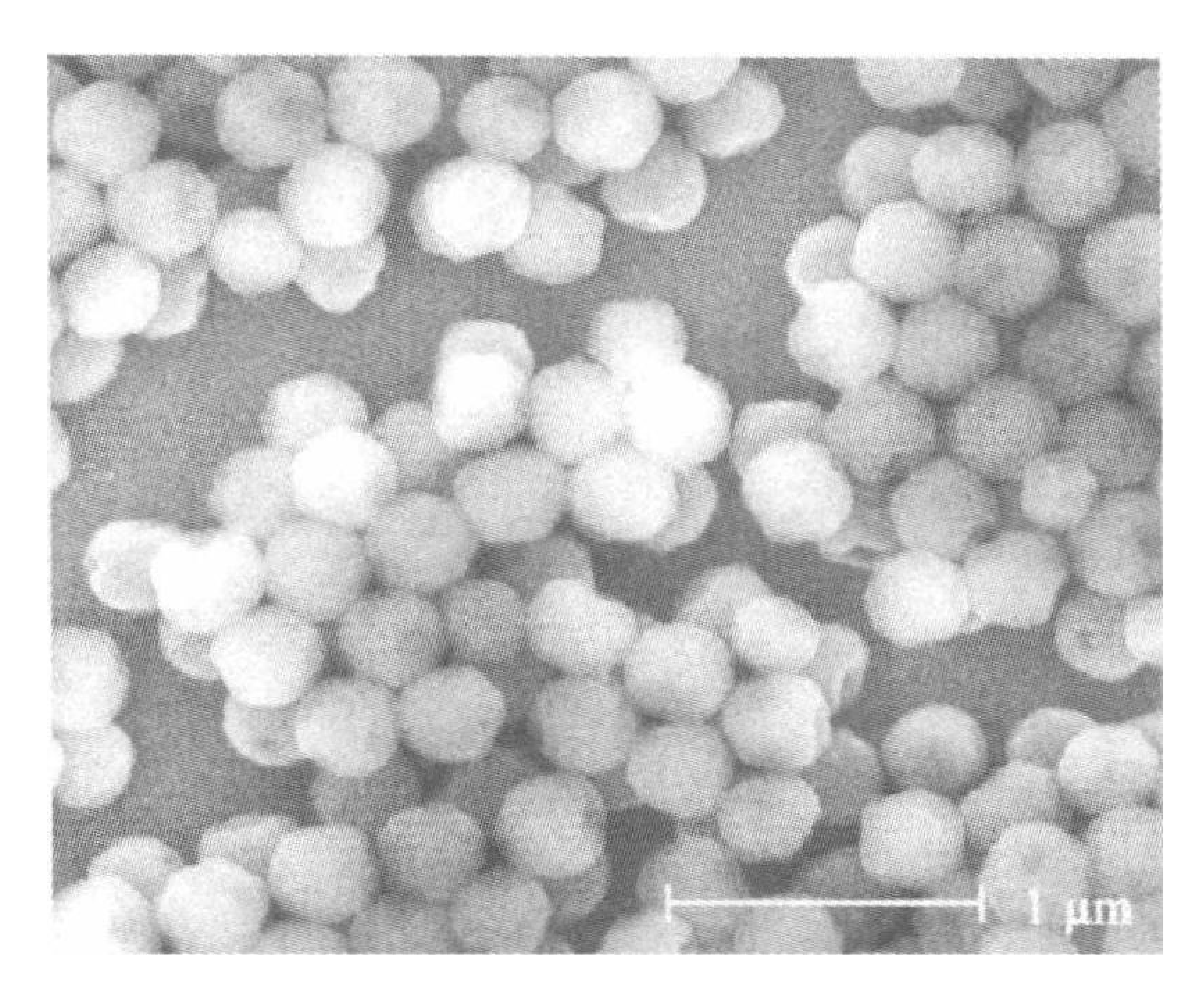
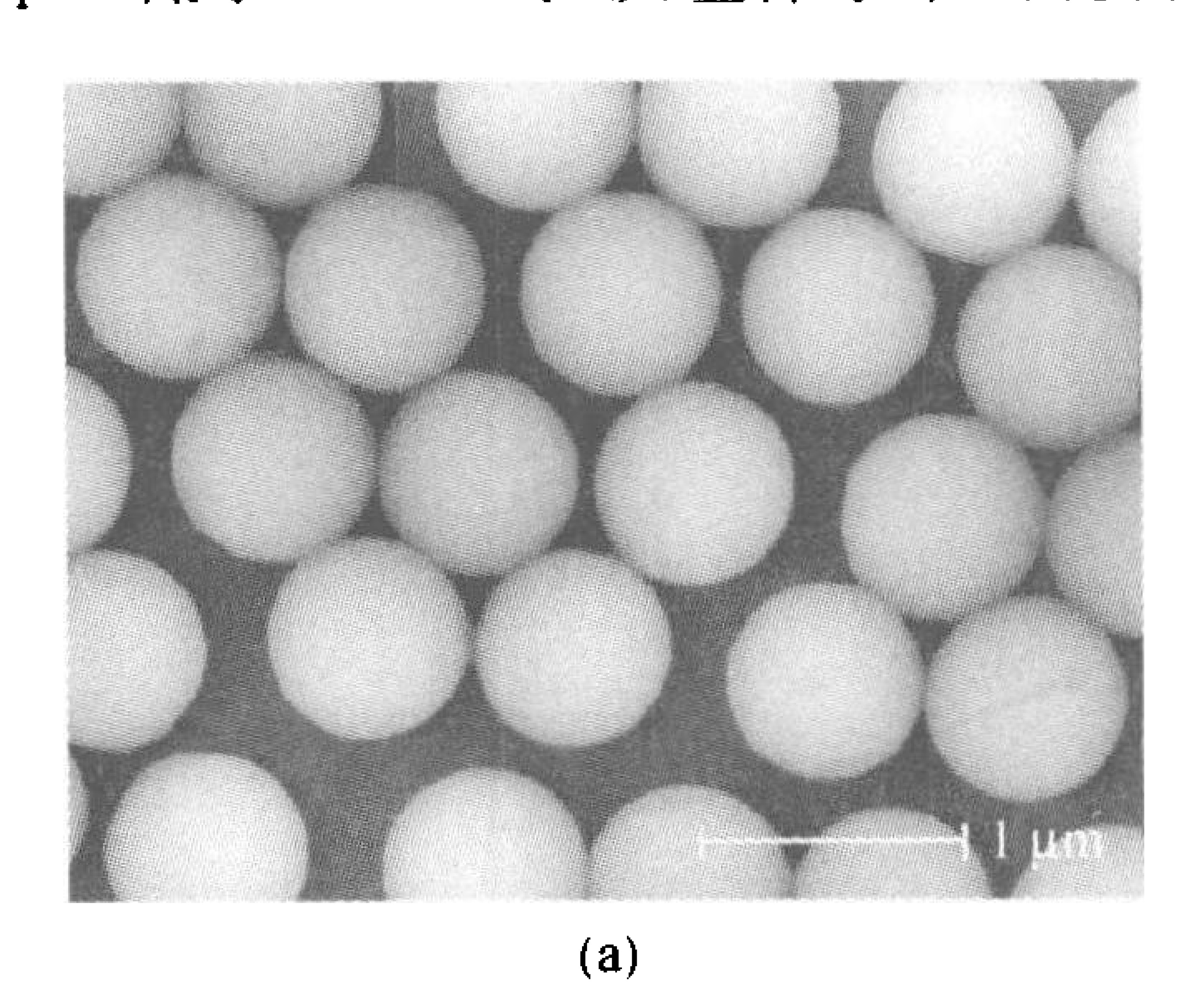


图 10-22 VTES 浓度过低时得到的杂化 SiO_2 胶体球的 SEM 形貌像

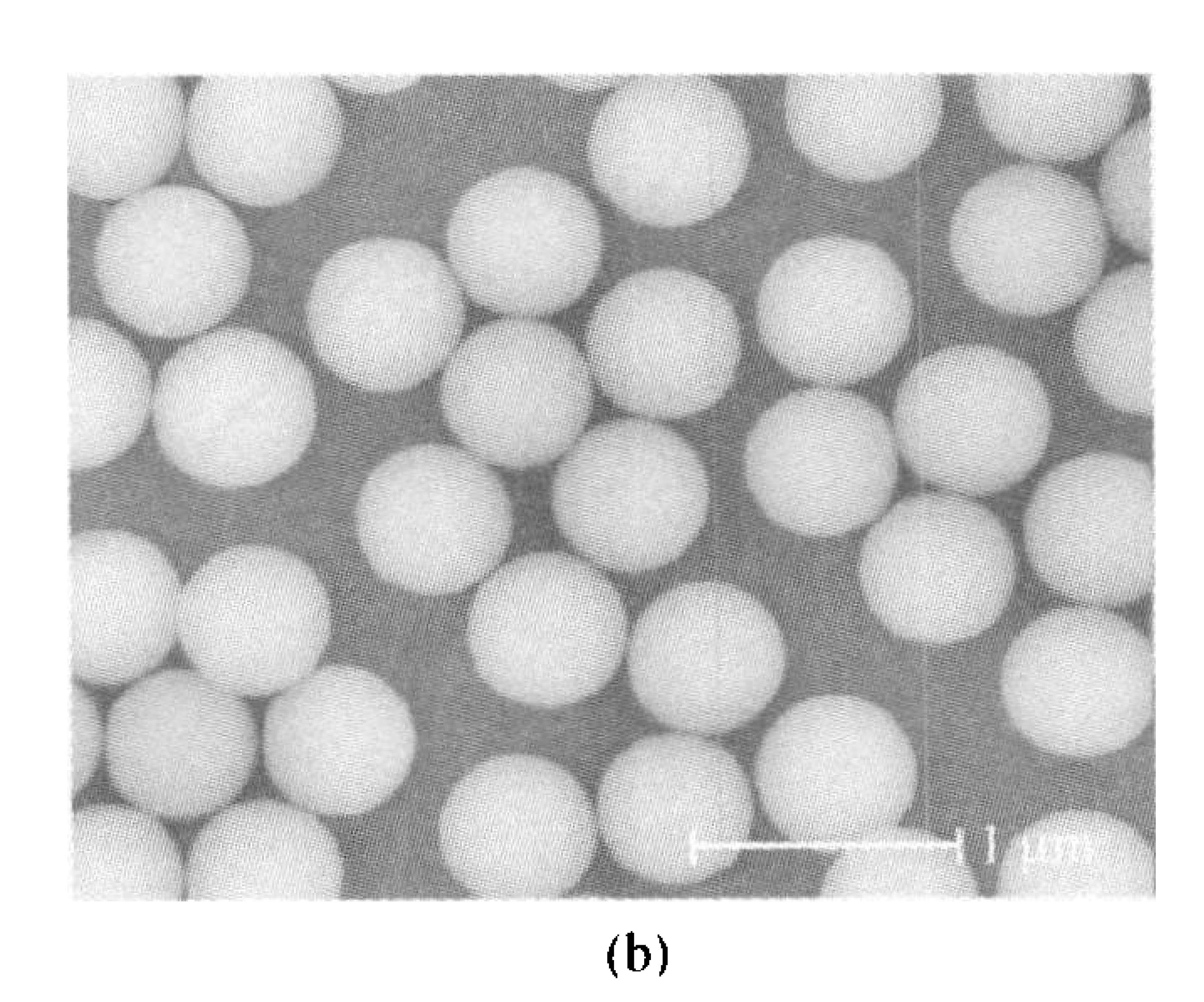
(VTES: 0.8 mL、$NH_3 \cdot H_2O$: 0.1 mL、H_2O: 50 mL)

4. 催化剂 $NH_3 \cdot H_2O$ 浓度

除 VTES 的浓度外，通过调整催化剂氨水的浓度(pH)，也可以控制胶体球尺寸和单分散性，并且方法更加简单、有效，且重复性高. 图 10-23 是不同 pH 条件下杂化 SiO_2 胶体球的 SEM 形貌像. 通过逐滴加入氨水溶液 0.025～5 mL (pH 10.60～11.72)，胶体球尺寸在 748～361 nm 之间变化. 当 pH 为 10.60 时，高单分散胶体球尺寸为 748 nm；当 pH 略增加到 10.84 时，胶体球尺寸迅速减小到 587 nm. 随着 pH 增加到 11，11.23 和 11.72，所得胶体球尺寸分别为 513 nm，439 nm 和 361 nm. 随着 pH 的增加，尺寸减小的趋势变小. 图 10-24 中的曲线表明随着 pH 的增加，胶体球尺寸减小. 此外，为使反应成功进行，pH 必须高于 10.60，当 pH 低于 10.60 时，反应体系中出现明显的凝聚，得不到胶体球.

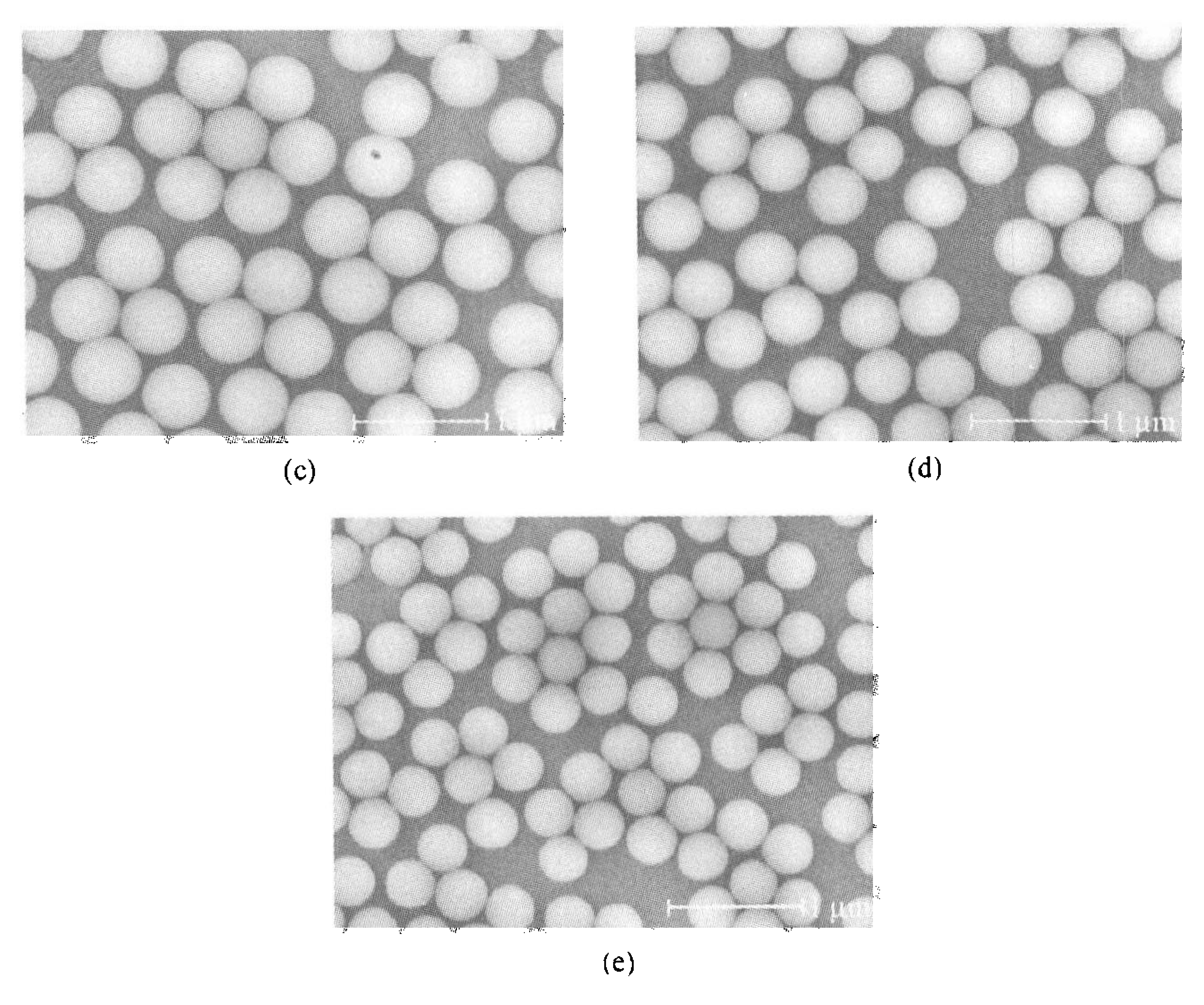


(a)



(b)

图 10-23 不同 pH 条件下得到的 VTES 杂化 SiO_2 胶体球的 SEM 形貌像



(c)　　(d)

(e)

图 10-23　不同 pH 条件下得到的 VTES 杂化 SiO_2 胶体球的 SEM 形貌像(续)

(a) 加入 $NH_3 \cdot H_2O$ 的量为 0.025 mL(pH 10.60),胶体球尺寸 748 nm;

(b) 加入 $NH_3 \cdot H_2O$ 的量为 0.1 mL(pH 10.84),胶体球尺寸 587 nm;

(c) 加入 $NH_3 \cdot H_2O$ 的量为 0.2 mL(pH 11.00),胶体球尺寸 513 nm;

(d) 加入 $NH_3 \cdot H_2O$ 的量为 0.5 mL(pH 11.23),胶体球尺寸 439 nm;

(e) 加入 $NH_3 \cdot H_2O$ 的量为 5 mL(pH 11.72),胶体球尺寸 361 nm.

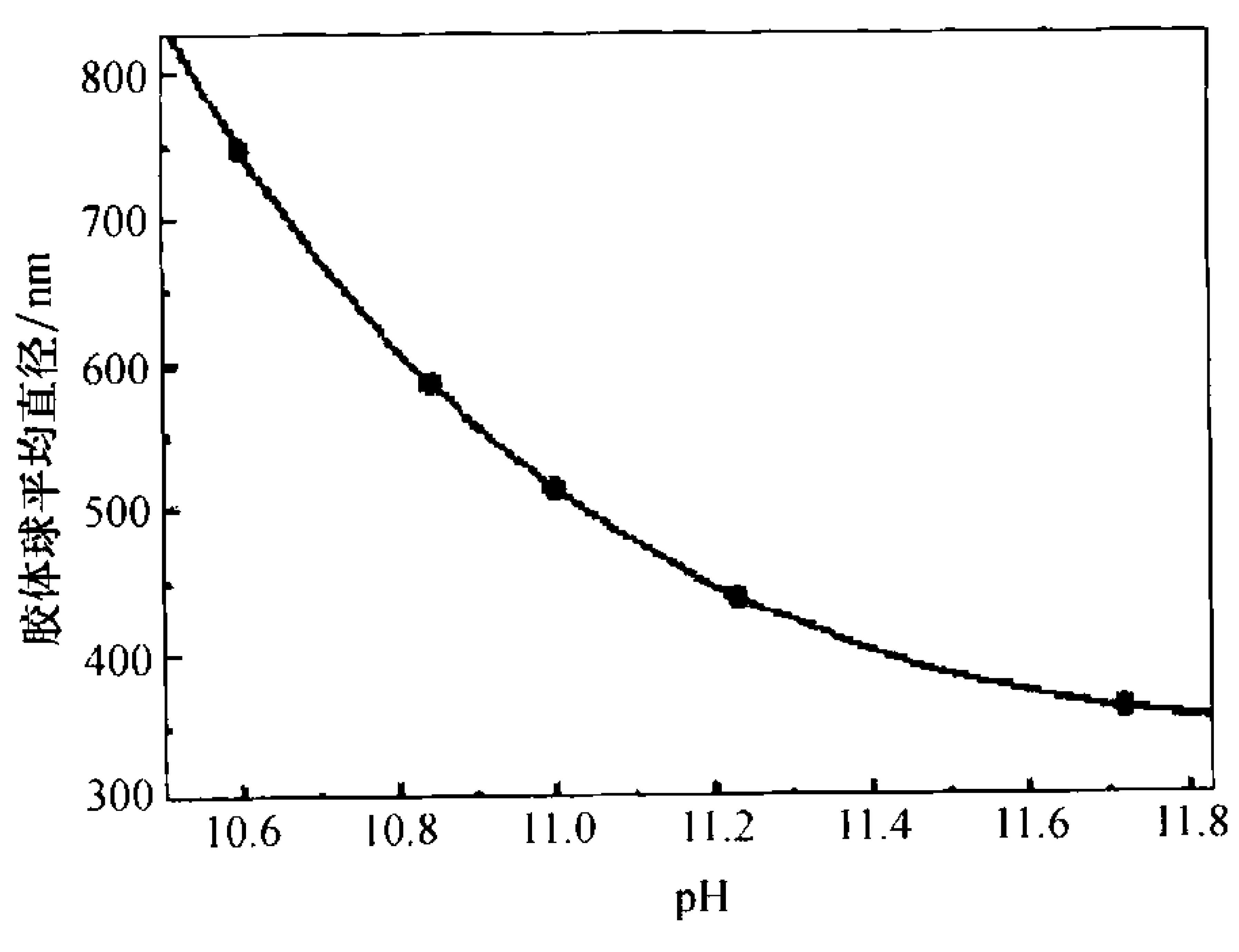


图 10-24　胶体球尺寸与 pH 的反向关系

5. **反应温度**

保持反应物和催化剂浓度及搅拌速度等条件不变，将氨水溶液加入到含有VTES的水溶液中时，发现反应温度越高，出现白色沉淀的时间越快，即反应速率越快. 由此可知，升高反应温度可以提高反应速度. VTES杂化 SiO_2 胶体球在0℃，20℃，40℃和60℃条件下的SEM形貌像如图10-25所示. 通过对多次实验的多个样品观察发现，胶体球在高温(60℃)和低温(0℃)时的单分散性较差，因此适当的温度(也即反应速度)是得到高单分散性胶体球的一个必要条件.

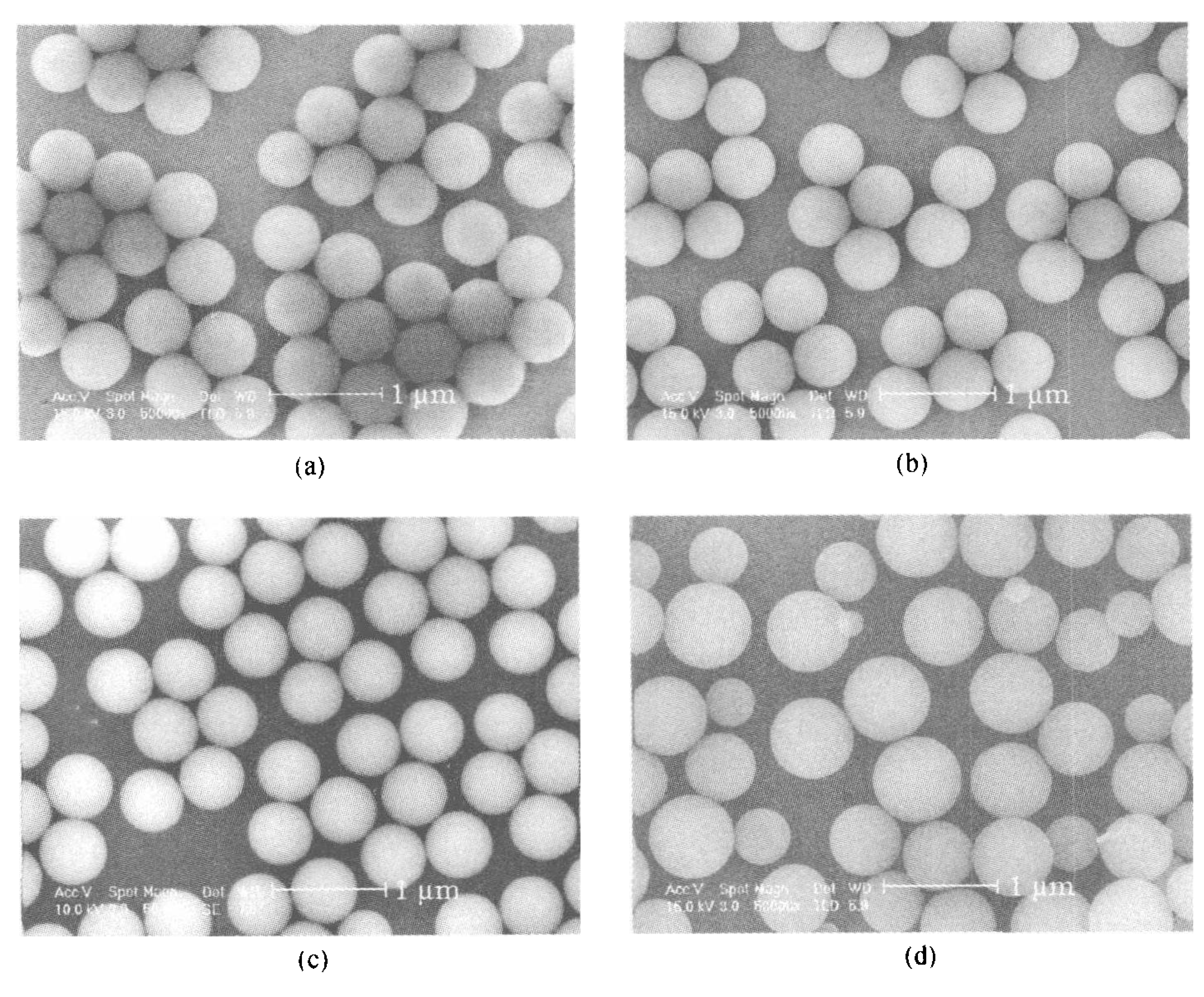


图10-25 不同反应温度下得到的VTES杂化 SiO_2 胶体球的SEM形貌像

(a) 0℃；(b) 20℃；(c) 40℃；(d) 60℃

图10-26为胶体球尺寸随反应温度变化的关系曲线. 由图可知，胶体球尺寸随反应温度增加先减小后增加，变化关系相对复杂，不利于对胶体球尺寸的可控调节；加之温度过高和过低时胶体球的单分散性得不到保证，因此通过反应温度调节胶体球尺寸的方法实用性不强. 而上述通过改变反应物浓度和催化剂浓度来调节胶体球尺寸的方法，简单且可重复性高，不失为一种有效调节胶体球尺寸的方法.

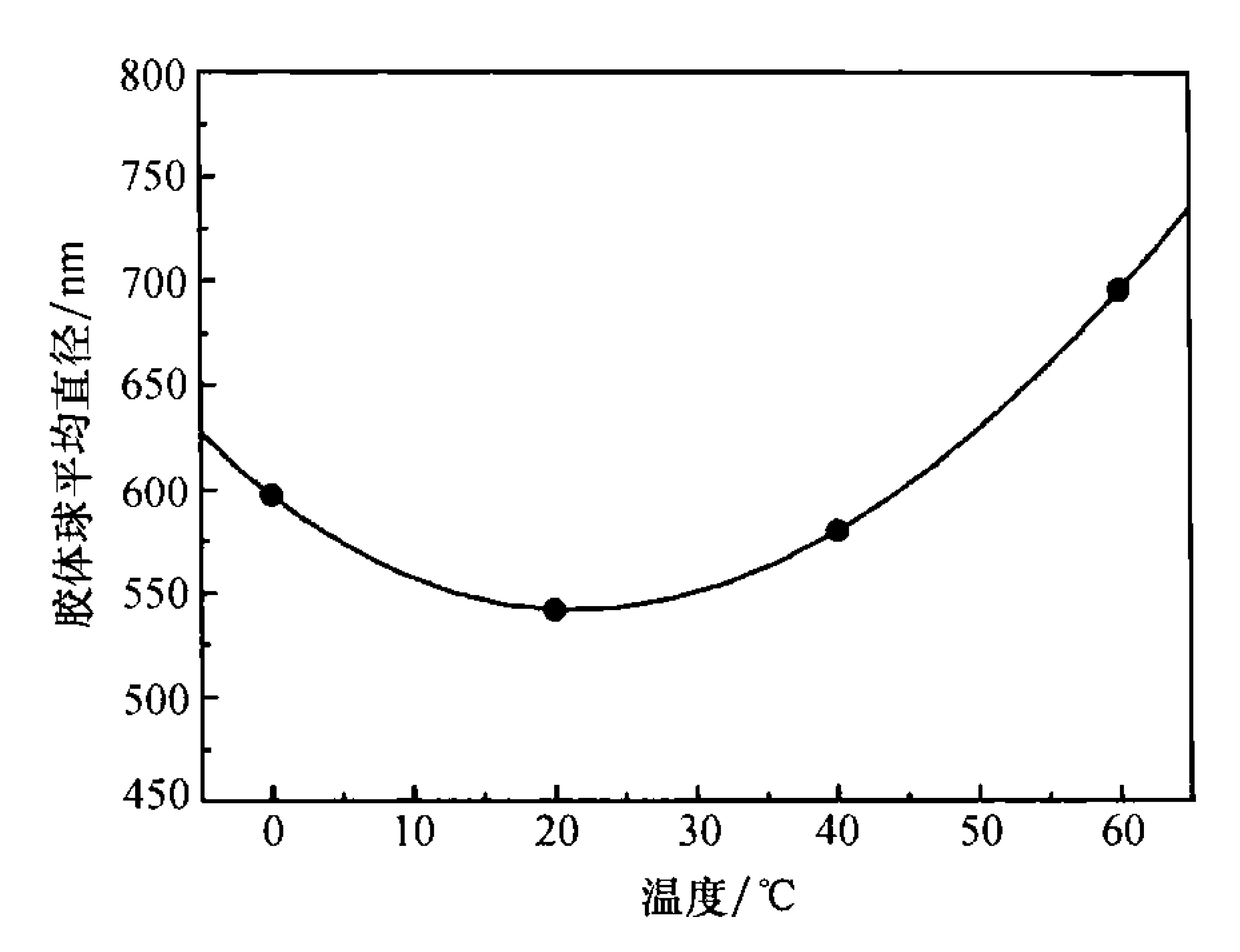


图 10-26 VTES 杂化 SiO_2 胶体球尺寸随反应温度变化的关系曲线

6. 胶体球的形成原理

在一定温度下，某物质刚好有晶体析出时溶液所达到的浓度，称为该温度时该物质的溶液饱和浓度；在 100 g 该溶液中溶质所占的质量分数称为饱和度. 过饱和是指溶液中溶质的含量已经大于了饱和度，依然没有晶体析出的现象，而过饱和度就是指超过饱和度的那一部分溶质的质量与饱和度的比，它表示了溶液的过饱和程度.

根据经典成核理论[100]，如果成核是自发产生的，而不是靠外来的质点或基底的诱发，这样的成核就是均匀成核. 晶核不断长大的过程，伴随着系统的吉布斯自由能降低. 在过饱和度为 S 的溶液中，均匀成核过程中自由能（即吉布斯自由能）的改变

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \tag{10-12}$$

其中 r 为晶核半径；γ 为界面张力，代表单位面积上的表面自由能，为正值；ΔG_v 为相变驱动力，代表系统从亚稳相过渡到稳定相的吉布斯自由能的差值. 由于 $\Delta G_v = (-RT\ln S)/V$（$V$ 为每一单个原子的体积，R 为理想气体常数），当过饱和度 $S>1$ 时，ΔG_v 为负值. 因此 ΔG 存在一个最大值，当 $\mathrm{d}\Delta G/\mathrm{d}r=0$，由式(10-12)得到

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V}{RT\ln S}, \tag{10-13}$$

式中 r_c 为临界晶核半径. 当 $r<r_c$ 时，晶核长大将导致系统自由能的增加，这样的晶核是不稳定的，它会重新溶解而消失；而当晶核半径 $r>r_c$ 时，随着晶核的长大，系统自由能降低，保证了晶核生长继续进行；当 $r=r_c$ 时，晶核可能长大，也可能溶

解，因为两个过程都会导致系统的自由能降低，r_c 是均匀成核生长所需要的最小半径. 由式(10-13)可以看出，过饱和度 S 必须足够高，才能保证临界半径 r_c 小于反应中晶胚的尺寸，从而使晶胚继续生长，最终得到均匀的胶体球[101]. 在过饱和度足够高的溶液中，许多晶胚同时产生并生长，这些晶胚的生长过程几乎相同，这个过程使得整个合成过程中全体胶体颗粒的尺寸得到了控制.

图 10-27 为单分散纯 SiO_2 胶体球和杂化 SiO_2 胶体球的形成过程示意图，其中每个反应示意图都是复杂的水解、缩聚反应的简化. 在合成纯 SiO_2 胶体球时，主要发生了两类反应：① 水解产生硅烷醇；② 通过缩聚反应形成硅氧烷结构[102]. 类似地，我们对利用 VTES 合成杂化 SiO_2 胶体球提出一个简明的解释：一个 VTES 含有三个乙氧基，在适当条件下它们容易变为羟基，虽然刚开始阶段 VTES/H_2O 的混合液为浑浊的，经过约 2 h 充分搅拌后变澄清，这个过程中 VTES 水解并放出乙醇，从而帮助 VTES 完全溶解到水介质中，当加入氨水溶液时，过饱和度 S 达到足够高，晶核继续长大，即发生缩聚反应，得到含有乙烯基的 SiO_2 胶体球. 然而，TEOS 不能实现水介质中的溶解过程，因此，利用 TEOS 反应时必须加入乙醇以溶解 TEOS.

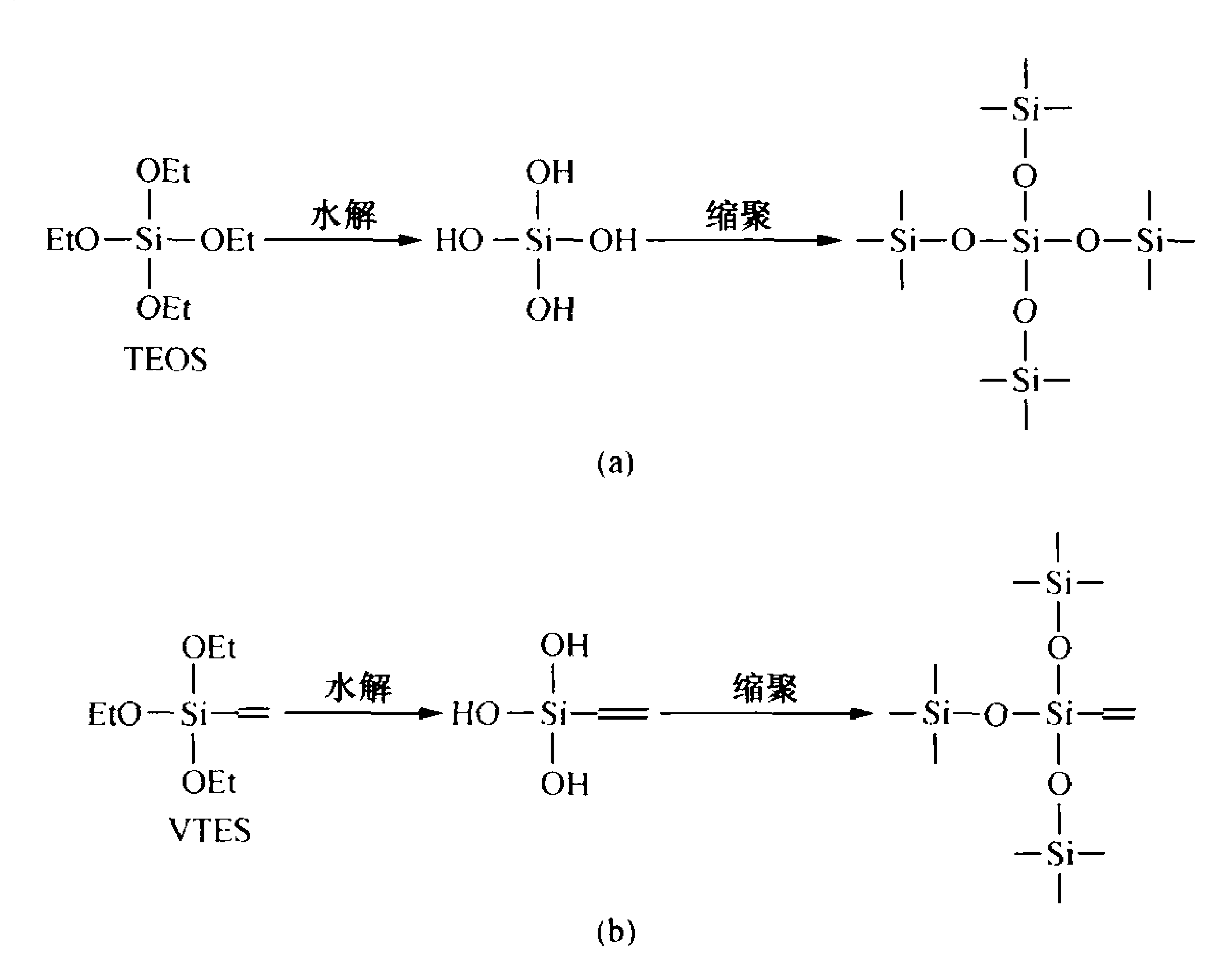


图 10-27 胶体球形成过程示意图

(a) 纯 SiO_2 胶体球；(b) 杂化 SiO_2 胶体球

现在就反应条件对胶体球尺寸的影响作一些分析. 作为提供单体的源，VTES 浓度决定了系统中晶核的浓度，在加入氨水后，晶核产生并引入初始粒子，初始粒子间发生缩聚反应得到更大更稳定的粒子，这个过程将会持续到所有晶核都消耗

完或达到一个稳定的状态. 在氨水浓度不变时，增加 VTES 浓度导致延长了生长周期，更长的生长时间使得到的胶体球尺寸更大. 当 VTES 浓度过低时，系统不能达到足够高的过饱和度，不能实现均匀成核，因此只能得到表面褶皱的粒子(参见图 10-22).

当氨水加入到 VTES/H_2O 中，晶核迅速产生，经过生长临界均匀成核过程后，胶粒继续长大. 当 pH 增加时，成核速率增加，产生更多的晶核，即过饱和度 S 增大，使晶核临界半径减小；同时生长速率也增加，生长时间缩短. 因此，当 pH 增加并且 VTES 总量不变时，由于临界半径减小和生长时间缩短导致了粒子尺寸减小. pH 相对低时，增加氨水浓度对改变成核速率很明显，晶核的数量剧增导致粒子尺寸减小迅速；pH 相对高时，成核速率增加不明显，因此粒子尺寸减小缓慢. 这就解释了图 10-24 中粒子尺寸和 pH 的反向关系.

7. 测量单分散性的方法

动态光散射(dynamic light scattering，简称 DLS)方法是测量粒子尺寸和分布的方法之一，它适用于均匀分散在溶液中的样品. 检测尺寸分布时，实验设计要求必须分析所有具有一定单分散性的分散系，但存在的问题是一些大粒子很容易发生沉降，即不能得到单一的溶液[103]，因此粒子尺寸分布的可靠性不能保证. 由于粒子间的相互作用和无规则运动，以及粒子表面的链扩张，DLS 方法相对于 SEM 方法通常得到偏大的粒子尺寸[104].

SEM 是一种直接测量粒子尺寸的方法，避免了 DLS 中大粒子沉降的问题，观察得到的粒子尺寸分布准确可靠. 实验中对同一个样品测量了约 200 个胶体球，通过统计分析得到 VTES 胶体球的平均尺寸和相对标准差；进而可知，用上述制备 SiO_2 胶体球的方法[99]，其样品的单分散性都优于 1.9%(参见表 10-2).

10.2.5　水平排列法制备 SiO_2 胶体球光子晶体

水平排列法制备胶体球光子晶体是将含有单分散胶体球的液体滴在水平放置的基底上，随着溶剂的挥发，胶体球颗粒由于受到毛细力而相互吸引，自组装得到胶体球的二维周期性密排结构. Zhao 等[105]将此方法拓展，将含有单分散 SiO_2 胶体球的分散液滴到基底上后，用注射器引导基底上的液滴往整个平面延伸，最终覆盖整个平面，室温下静置 1～2 h 后，在基底上得到一层均匀的薄膜. 但在薄膜上往往有肉眼可见的缺陷位置，这是由空气扰动引起的.

与 Zhao 等的方法相比，邓天松[106]又作了两点改进：① 在排列过程中对基底加热，在几分钟之内就可以在一块水平的基底上得到三维胶体晶体，大大缩短了排列时间；② 加大了滴在基底上的分散液的量，分散液能够自发扩散至整个基

底平面，省去了注射器引导的操作. 整个排列过程非常简单并且得到的胶体晶体表面没有出现大的缺陷，具有良好的光学性质，与布拉格衍射理论相符.

利用水平排列法制备由单分散乙烯基 SiO_2 胶体球组成的光子晶体，具体步骤如下：先将载玻片用自来水冲洗，然后放入丙酮超声 30 min；再用去离子水冲洗后放入新配制的皮拉溶液（配比为 70%浓硫酸和 30%过氧化氢）中超声 1 h，然后将载玻片用去离子水冲洗后在氮气中吹干；将准备好的载玻片放入烧杯（置于 60 ℃的油浴锅内）的底部，经过几分钟后，将一定量的乙烯基 SiO_2 胶体球分散液（1%）滴加到载玻片上，分散液迅速自发地扩散到整个载玻片表面；随着溶剂（乙醇）的挥发，在载玻片基底表面得到一层均匀的薄膜. 为了研究加热温度对胶体晶体质量的影响，分别在 40 ℃，60 ℃和 80 ℃下制备样品.

除改变反应物 VTES 和催化剂氨水浓度外，通过改变催化剂稀氨水的滴加速率，同样能很好地控制胶体球的尺寸大小和单分散性，并且重复性很高. 用一个带有微小注射针头的注射器来控制滴加稀氨水的速度，滴加速率可以在每分钟几滴到几百滴之间调节，针头的规格为 0.5×20 mm，约为 160 滴/mL. 具体的实验数据在表 10-3 中列出.

表 10-3 不同氨水滴加速度下乙烯基 SiO_2 胶体球的平均尺寸和相对标准差(σ_r)

样 品	VTES/mL	稀氨水/mL	滴加速度/(滴/min)	滴加时间/s	平均尺寸/nm	σ_r/(%)
1	3	1	30	320	649	1.13
2	3	1	40	240	553	1.56
3	3	1	60	160	495	1.08
4	3	1	90	107	455	1.62
5	3	1	160	60	423	1.45

图 10-28(a)～(e)是不同滴加速率下乙烯基 SiO_2 胶体球光子晶体的 SEM 形貌像，胶体球呈六角排列，同一层面上每个球周围有六个球与之相邻，这种紧密堆积的方式就是常见的立方密排结构. 通过调节氨水溶液的加入速率 30～160 滴/min（稀氨水总量为 1 mL），胶体球尺寸在 649～423 nm 之间变化. 当滴加速率为 30 滴/min 时，胶体球尺寸为 649 nm；当滴加速率增加到 40 滴/min 时，胶体球尺寸迅速减小到 553 nm. 随着滴加速率增加到 60 滴/min，90 滴/min 和 160 滴/min 时，所得胶体球尺寸分别为 495 nm，455 nm 和 423 nm. 随着滴加速率的增加，胶体球尺寸减小的趋势变小，图 10-29 中的曲线表明了胶体球尺寸与滴加速率的关系. 此外，为使反应成功进行，滴加速率必须高于 30 滴/min，当滴加速率低于 30 滴/min 时，反应体系中出现明显的凝聚，得不到亚微米级的胶体球.

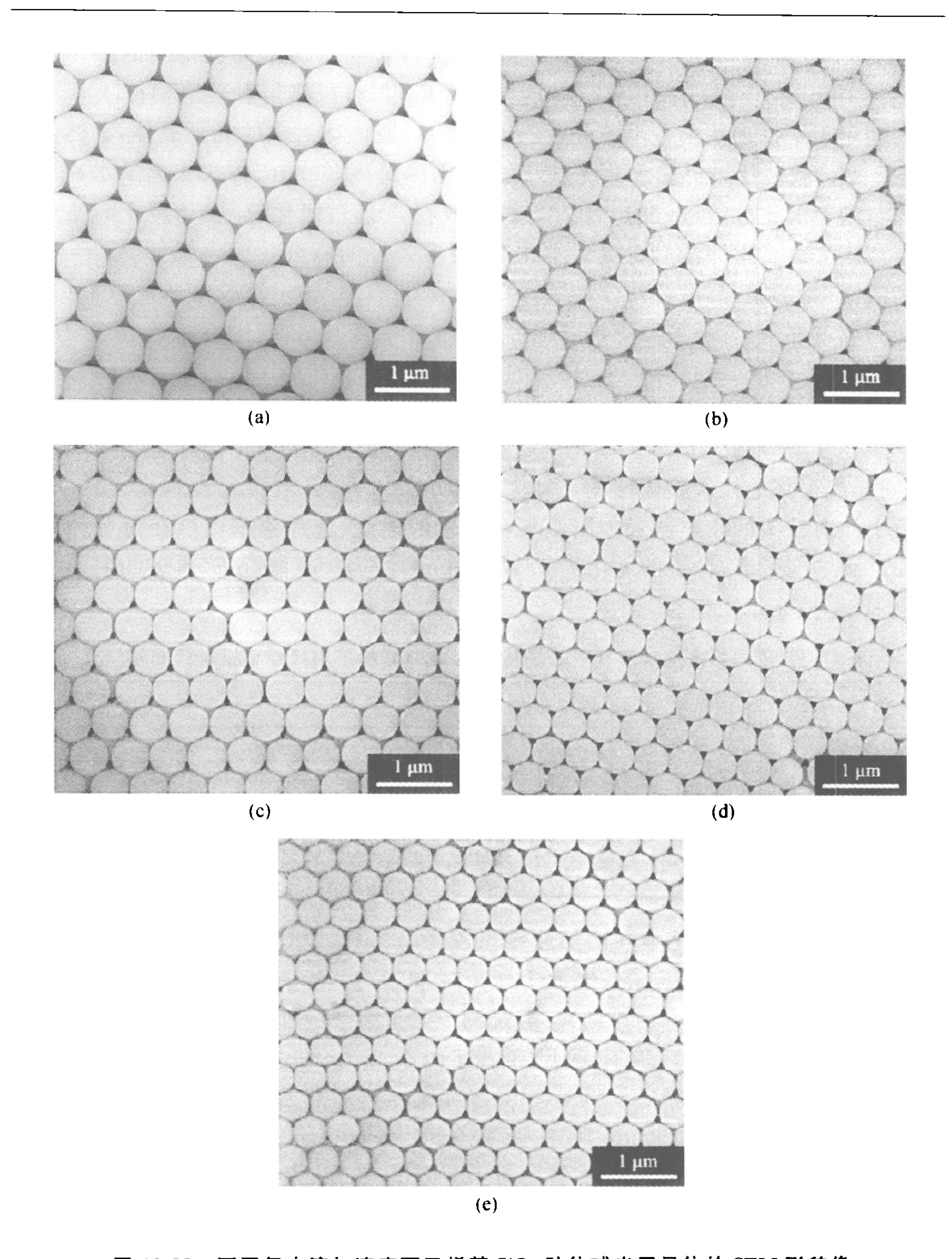


图 10-28 不同氨水滴加速度下乙烯基 SiO_2 胶体球光子晶体的 SEM 形貌像

(a) 氨水滴加速度 30 滴/min，胶体球尺寸 649 nm；(b) 氨水滴加速度 40 滴/min，胶体球尺寸 553 nm；(c) 氨水滴加速度 60 滴/min，胶体球尺寸 495 nm；(d) 氨水滴加速度 90 滴/min，胶体球尺寸 455 nm；(e) 氨水滴加速度 160 滴/min，胶体球尺寸 423 nm

我们将通过成核和生长过程的分析，来了解胶体球尺寸与稀氨水滴加速率的关系(图 10-29 中的曲线). 当氨水加入到 VTES/H_2O 中，晶核产生，经过快速的均匀成核过程后，生长过程紧接着进行. 随着稀氨水滴加速率的增加，所带来的成核速率增加导致产生更多的晶核，且胶体球尺寸相对减小. 虽然同时缩聚反应速率也加快，但是它的影响远小于成核速率的影响. 当滴加速率比较低时，提高稀氨水的滴加速率对加快成核速率比较明显，因此，大量晶核的产生导致胶体球尺寸的快速减小. 当滴加速率比较高时，成核速率增加不明显，胶体球尺寸减小缓慢.

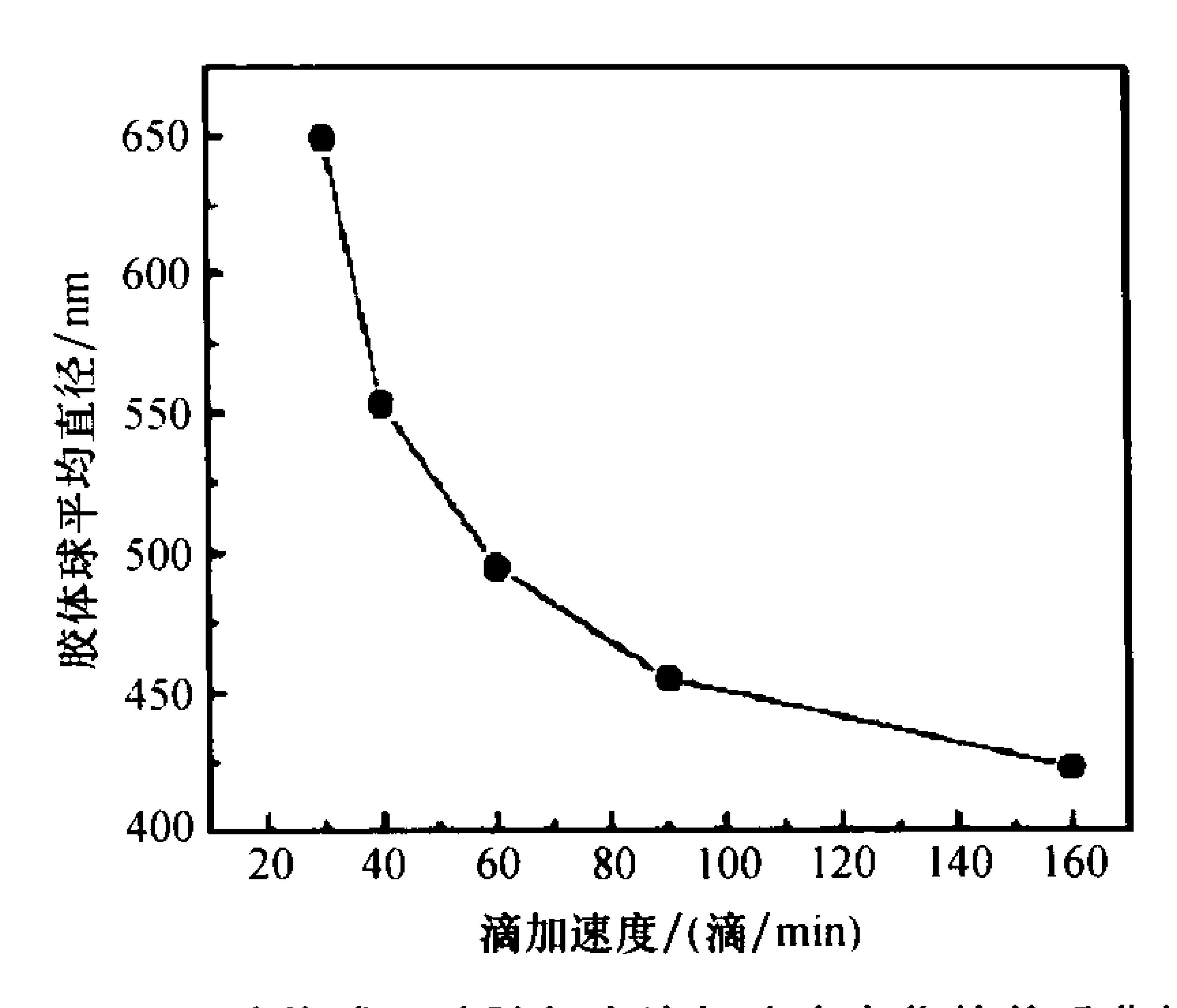


图 10-29 胶体球尺寸随氨水滴加速度变化的关系曲线

在具有立方密排结构的胶体晶体中，最简单的堆积方式为面心立方和六角密排结构，它们分别显示 ABCABC…和 ABABAB…堆积. 吉布斯自由能的精确计算表明，由单分散小球组成的面心立方结构(fcc)比六角密排结构相对稳定[107,108]，因为 fcc 结构的自由能要比六角密排结构的自由能低 0.005RT/mol(理想气体常数 R 等于玻尔兹曼常数 k_B 与阿伏加德罗常数 N_A 的乘积). 邓天松[106]给出了几种类型排列的实验结果(如图 10-30 和图 10-31 所示)，这些排列都反映了 fcc 结构. 图 10-30 清楚地显示了正方排列，可归为 fcc 结构中的{100}面类型，而在六角密排结构中没有这样的结构. 图 10-31 显示了带有几层排列的{111}晶面结构，图中的标线所处的台阶同属于{100}类或{111}类晶面系.

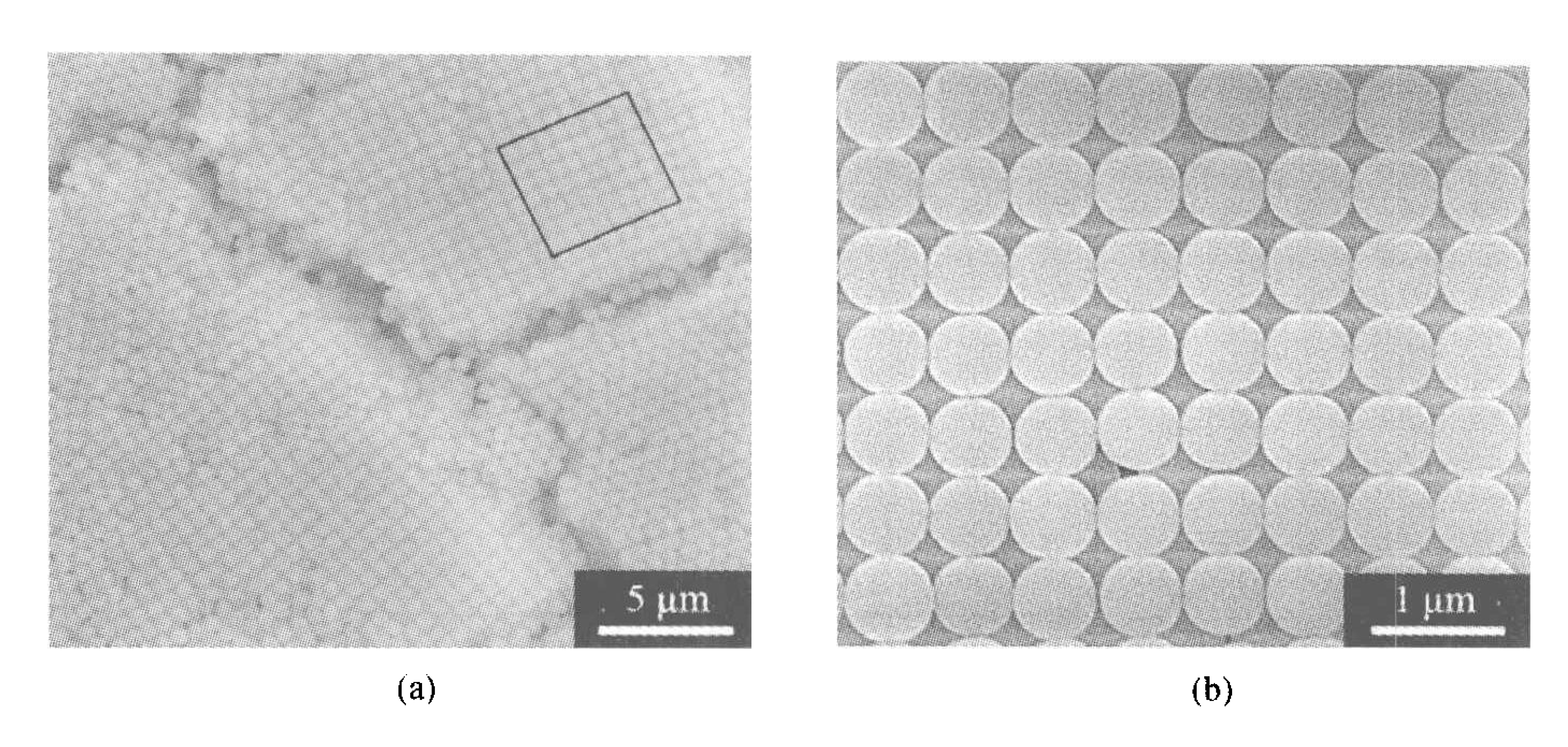


图 10-30　正方排列的乙烯基 SiO_2 胶体球光子晶体的 SEM 形貌像

（a）低放大倍数；（b）图（a）线框部分的旋转和再放大

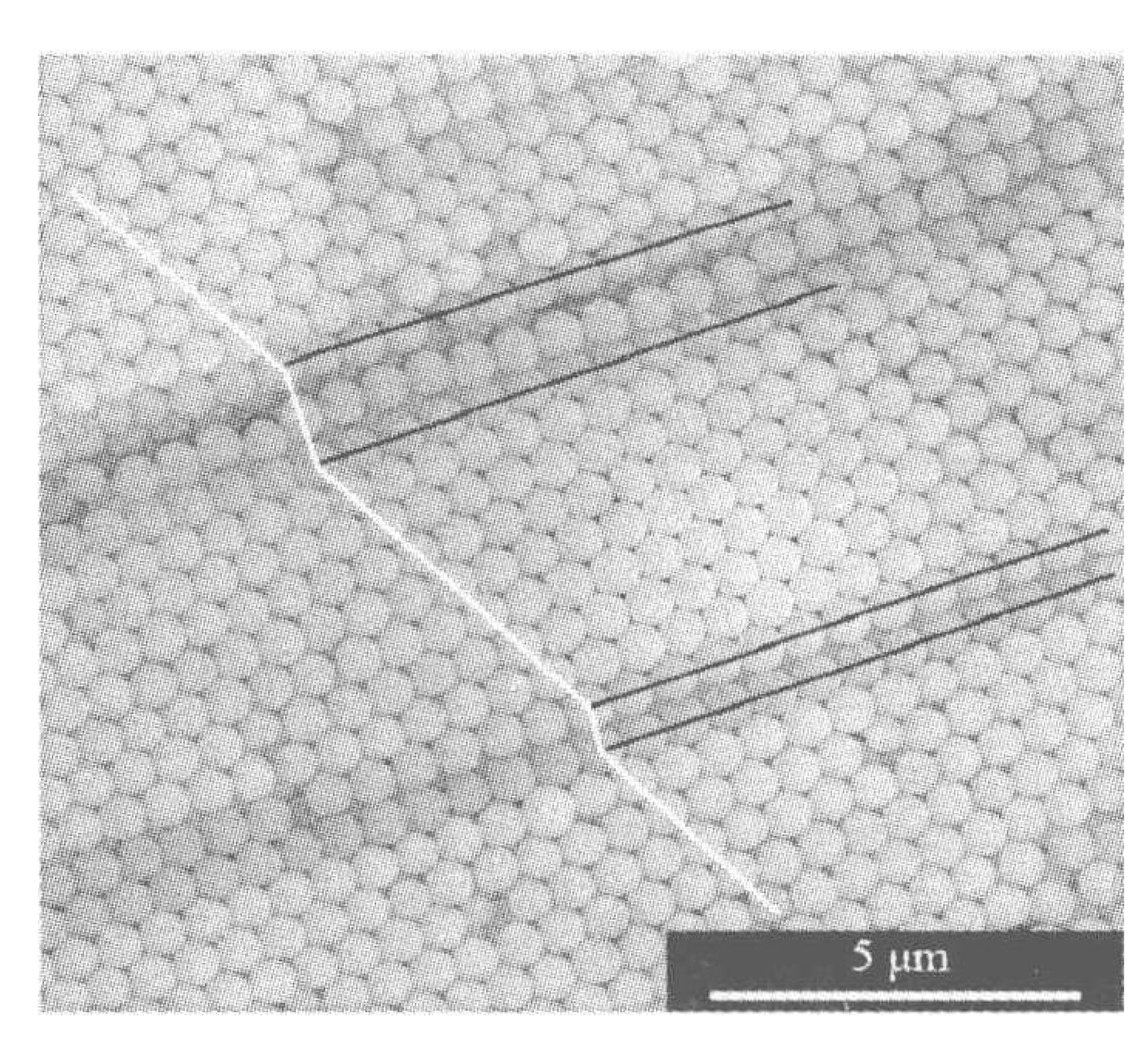


图 10-31　面心立方乙烯基 SiO_2 胶体球光子晶体的 SEM 形貌像

（图中白线表示台阶，黑色线段标出的台阶部分同属于{100}或{111}面）

10.2.6　SiO_2 胶体球光子晶体的光学特性

紫外-可见-近红外谱是一种最有效表征胶体球光子晶体光学性质的技术. 图 10-32 为由不同尺寸的胶体球排列而成光子晶体的透射光谱图. 入射光线与基底垂直，当胶体球尺寸为 423 nm 时，观测到吸收峰位置在 934 nm. 随着胶体球尺寸增加到 455 nm，495 nm，553 nm 和 649 nm，吸收峰位置红移到 980 nm，1083 nm，1224 nm 和 1416 nm.

关于吸收峰位置与胶体球尺寸的关系，可以用布拉格衍射定律来表达. 考虑到入射角的变化，并引入有效折射率 n_{eff} 的概念，可将表达式写成如下形式[109,110]：

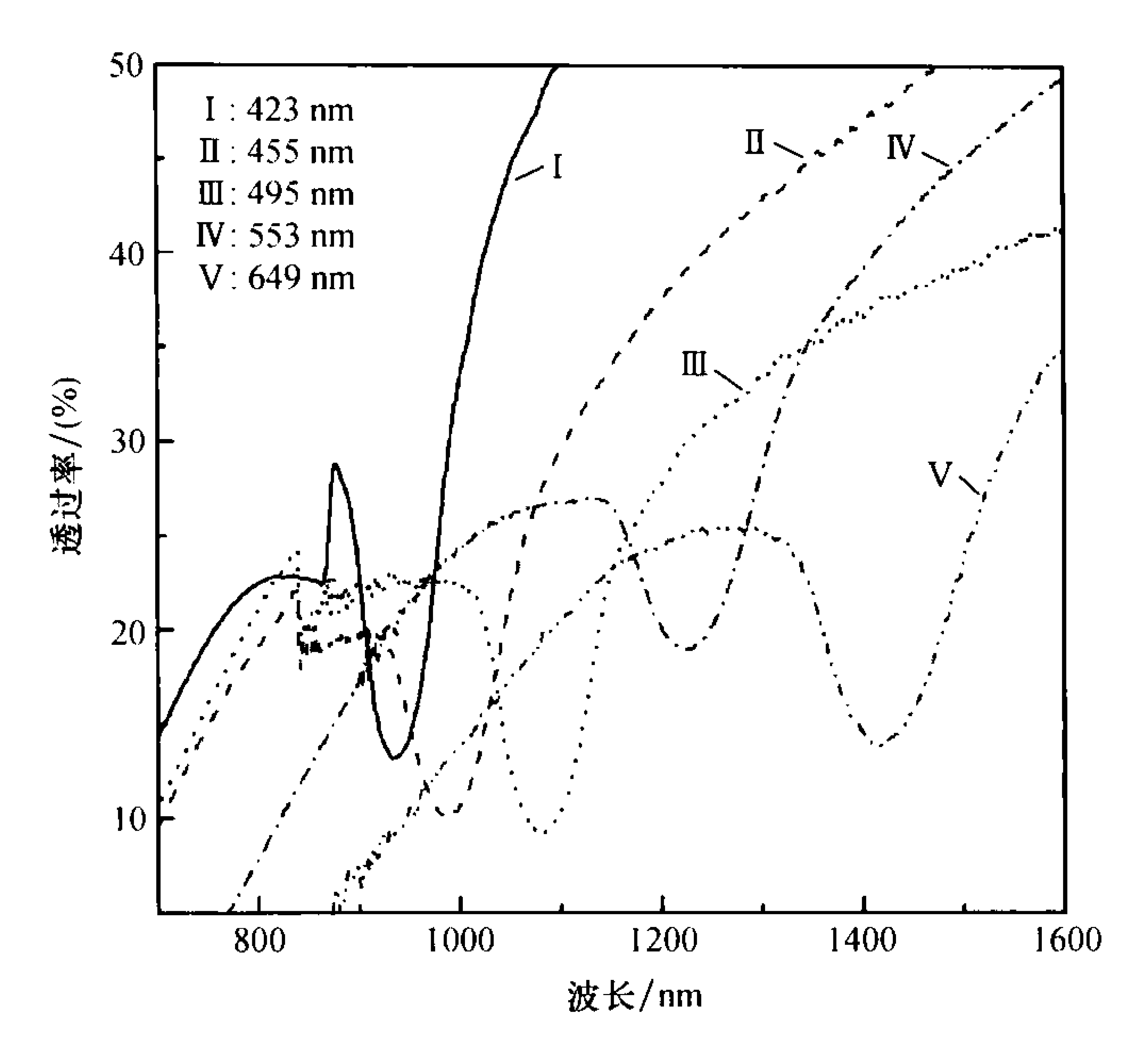


图 10-32 不同尺寸 SiO_2 胶体球光子晶体的光学透射谱

$$m\lambda = 2d_{hkl}(n_{\mathrm{eff}}^2 - \sin^2\theta)^{1/2}, \tag{10-14}$$

其中 m 为正整数，λ 为布拉格衍射波长；d_{hkl} 为米勒指数，为 (h,k,l) 的两个相邻晶面间的距离；n_{eff} 为胶体晶体的有效折射率，θ 为入射角.

在我们的实验条件下，入射光垂直于薄膜表面，即从(111)面入射，如图 10-33 所示. 因此，入射角 $\theta=0°$，米勒指数 $(h,k,l)=(1,1,1)$，取 $m=1$，式(10-14)可简化成

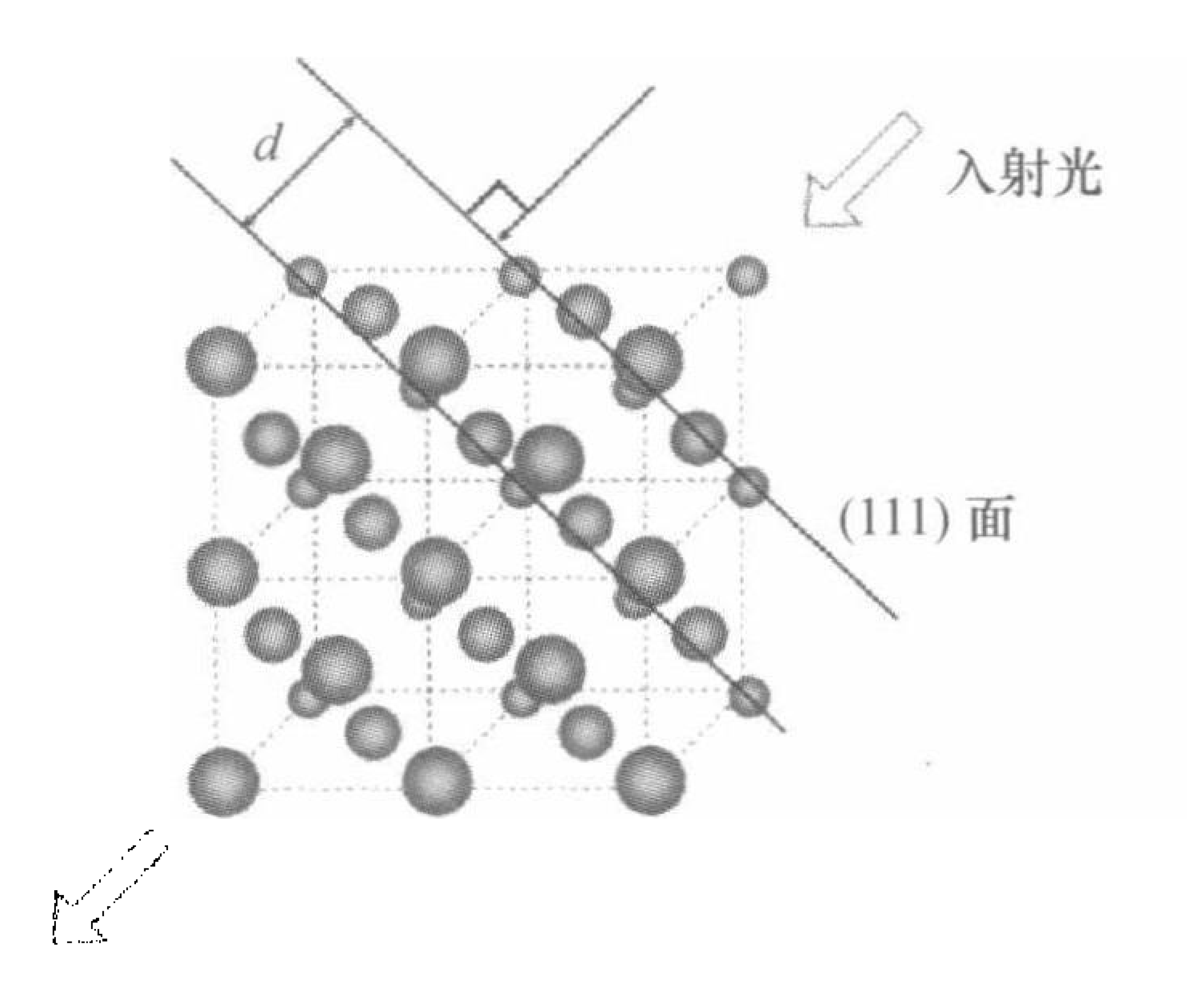


图 10-33 布拉格衍射示意图

入射光与胶体球光子晶体的(111)面垂直

$$\lambda_{max} = 2d_{111} n_{eff}, \tag{10-15}$$

其中 λ_{max}为吸收峰最大值. 对晶格常数为 a 的 fcc 结构,

$$d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}, \tag{10-16}$$

又由晶格常数 a 与胶体球直径 D 的关系 $a=\sqrt{2}D$,可以得到晶面间距 d_{111} 为

$$d_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}}D. \tag{10-17}$$

计算有效折射率 n_{eff}时用到了 SiO_2 的折射率 $n_s=1.445$,空气的折射率 $n_a=1$,以及胶体球所占体积分数 f. 对于理想的 fcc 结构,$f=74\%$,因此 n_{eff}为

$$n_{eff} = \sqrt{n_s^2 f + n_a^2(1-f)} = \sqrt{1.445^2 \times 0.74 + 1 \times 0.26} \approx 1.344. \tag{10-18}$$

根据式(10-15),(10-17)和(10-18),得到

$$\lambda_{max} = 2.193D. \tag{10-19}$$

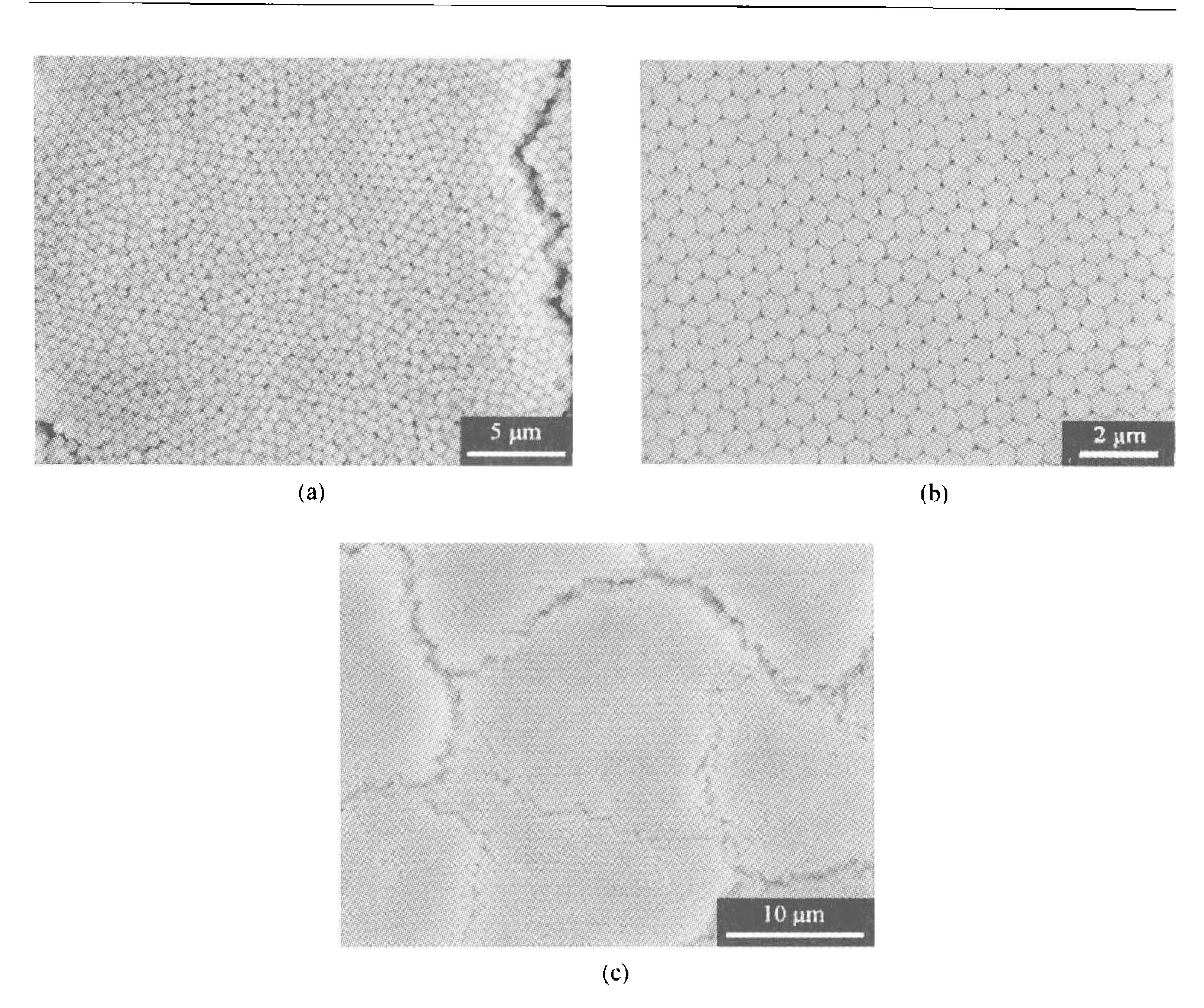
经过 SEM 测量胶体球直径 D 后计算得到的布拉格衍射峰 λ_{max},光学透射谱得到的吸收峰 λ,以及偏差 $\delta=\frac{\lambda-\lambda_{max}}{\lambda_{max}}\times 100\%$,在表 10-4 中列出. 偏差 δ 均小于 $\pm 1.8\%$,说明光学测量与 SEM 测量的结果一致.

表 10-4　不同胶体球尺寸(D)的布拉格衍射峰(λ_{max})、光学透射谱吸收峰(λ)及偏差(δ)

样　品	D/nm	λ_{max}/nm	λ/nm	δ/(%)
1	649	1423	1416	−0.51
2	553	1213	1224	0.93
3	495	1086	1083	−0.23
4	455	998	980	−1.79
5	423	928	934	0.69

为了研究排列时温度对胶体球光子晶体质量的影响,将样品在不同的温度下进行了排列. 图 10-34 是尺寸为 649 nm 的胶体球在不同温度下在水平载玻片上排列的结果. 对于 40 ℃排列的样品,结构较松散,很少有大面积周期性较好的排列;60 ℃排列的样品结构较好;而 80 ℃排列的样品,结构虽然紧密,但裂痕增多.

上文指出过,fcc 与六角密排结构之间的吉布斯自由能相差 0.005RT/mol[107]. 排列温度越高,自由能相差越大,排列时越趋向于 fcc 堆积. 对于高温排列的样品,胶体球有更多的动能来选择更合适的位置,因此缺陷较少. 但是,排列温度也不能过高. 过高的排列温度导致过高的挥发速率,导致胶体球没有足够的时间来



(a) (b) (c)

图 10-34 不同温度下排列的 SiO_2 胶体球光子晶体的 SEM 形貌像

(a) 40 ℃;(b) 60 ℃;(c) 80 ℃

选择合适的位置,因此产生缺陷[111]. 此外,高的挥发速率导致胶体球光子晶体薄膜的表面张力增加,从而形成很多裂痕. 在重力沉积法制备胶体球光子晶体过程中,较长的晶体形成时间使晶体有 fcc 结构堆积的趋势,因为胶体球有足够的时间来找到合适的位置,使自由能降低[112].

图 10-35 为不同温度下排列的胶体球光子晶体的透射谱. 图中曲线 Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ分别代表 40 ℃,60 ℃和 80 ℃下排列的样品的透射谱,其吸收峰(透过率最小)分别在波长 1399 nm,1416 nm 和 1394 nm 处. 由于样品在 40 ℃和 80 ℃下排列有序性不强,它们的吸收峰相对于 60 ℃不够强,因此 60 ℃为较理想的排列温度.

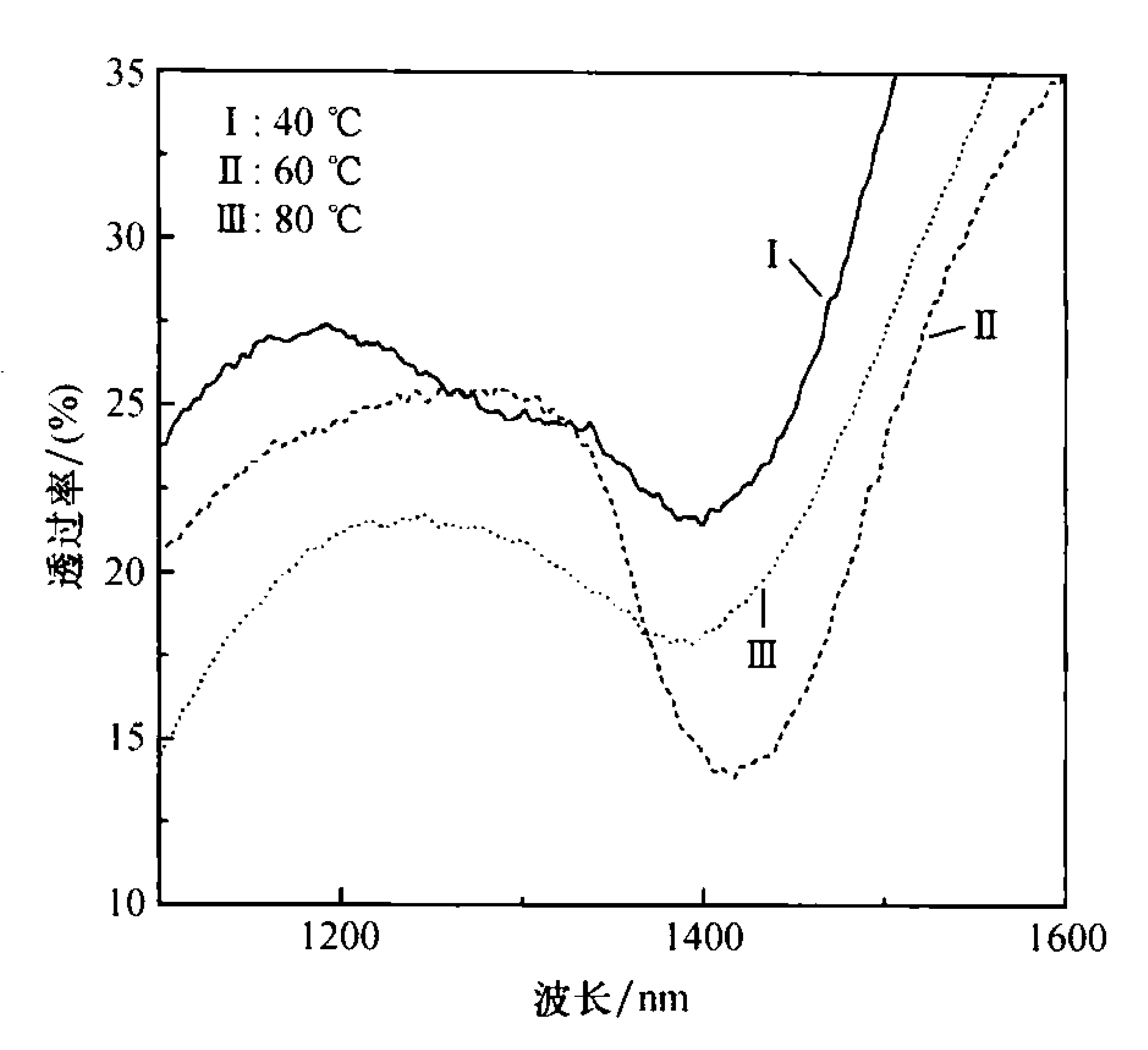


图 10-35 不同温度下排列的 SiO_2 胶体球光子晶体的光学透射谱

10.2.7 ZnO 胶体球光子晶体的制备

在光子晶体自组装领域，由于对材料本身的透光性能及其纳米单分散胶体粒子的合成都有比较严格的要求，因而目前只有一些材料被应用于光子晶体的自组装制备，如 SiO_2，聚苯乙烯(PS)，聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，ZnS 等. 为了使光子晶体的研究能够更快更深入地发展，找到更多合适的材料是一个需要尽快解决的问题，关于 TiO_2，Se，$BaSO_4$ 等材料单分散胶体球合成也在研究中. ZnO 是一种优良的宽禁带半导体，相对于 SiO_2 和聚苯乙烯(折射率都约为 1.5)，ZnO 具有相对更高的折射率(约为 2.1～2.2)，并且它的其他光学性能也是很优良的，因此对于 ZnO 在光子晶体方面的研究将是一件很有意义的事情.

制备 ZnO 胶体球的实验装置如图 10-36 所示. 在设计胶体球制备实验时，把获取单分散(即直径大小一致)的纳米小球作为首要任务，王全[113]为此设计了如下两个步骤的制备方法：第一步，把 0.01 mol 的醋酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]和 100 mL 一缩二乙二醇(diethylene glycol，DEG)混合，在冷凝回流装置中加热到 160 ℃，持续加热并搅拌 1 h 后冷却至室温，将获得的胶体溶液在离心机中作离心处理后，提取上层清液并保留以备下一步使用；第二步，配置一份溶液同上，在冷凝回流装置中加热到 140 ℃时，根据需要加入适量的第一步骤中回收的清液，然后继续加热到 160 ℃，在此温度下持续加热并搅拌 1 h，得到胶体球悬浊液.

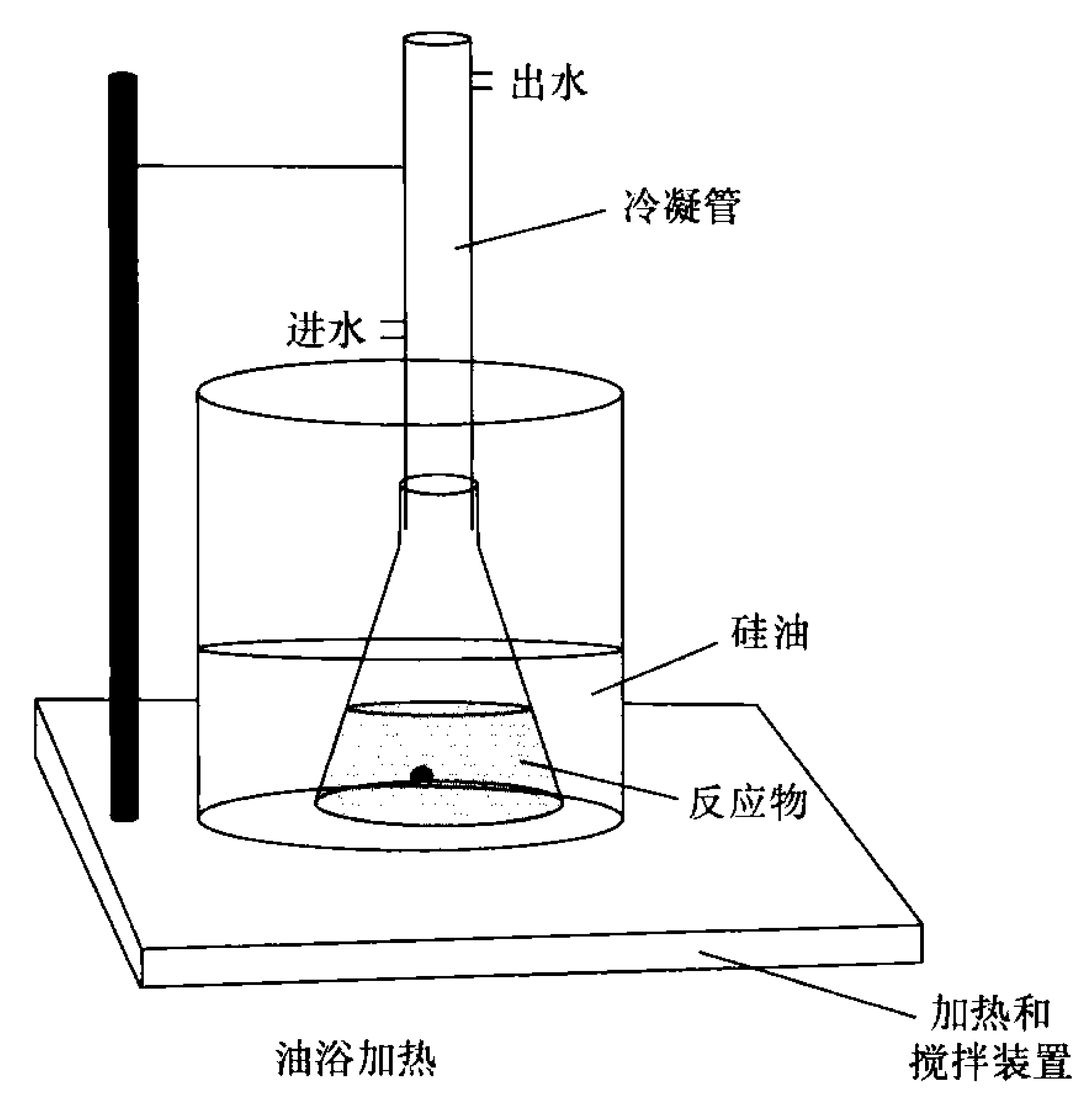


图 10-36 制备 ZnO 胶体球的实验装置

在用 ZnO 胶体球制备光子晶体时，采用的是改进了的加热条件下重力场自组装法，即在低于溶液成核反应温度的 140 ℃下，先加热浓缩 ZnO 纳米胶体球悬浊液；然后把获得的浓缩液滴到 140 ℃的石英或者硅基底上，在溶剂缓慢蒸发的过程中，ZnO 胶体球在基底上完成自组装.

在 ZnO 胶体球制备的第一步骤中，当醋酸锌和一缩二乙二醇的混合悬浊液在搅拌情况下被加热到 135 ℃时，醋酸锌逐渐全部溶解；继续加热到 145 ℃左右时，透明溶液开始变色；随着温度的继续升高，逐渐变成乳白的浑浊液，也即溶液中的醋酸锌和一缩二乙二醇开始反应，不断形成 ZnO 晶核，并在此基础上开始生长. 在第二步骤中，当溶液温度达到 140 ℃时加入清液后，溶液立即由透明变成浑浊液，不需要温度升高到 145 ℃才发生反应；在继续加热到 160 ℃的过程中，溶液慢慢变成乳白色悬浊液.

图 10-37 是胶体球制备实验中第一步骤所获得胶体球的 SEM 表征，胶体球大小不一，是多分散的. 第二步骤所获得的胶体球如图 10-38 所示，胶体球的大小一致，是单分散胶体球，并从图中可以看出由它们自组装成光子晶体呈现蛋白石结构.

从晶体的生长理论可知，在晶体形成的过程中会经历晶核生成和晶核生长两个过程. 在第二个过程中，若使用了籽晶，则不存在成核的过程[23]，胶体球会直接在籽晶基础上开始生长. 在实验中，通过把胶体球制备实验过程分为两个步骤，从而把 ZnO 胶体球的成核和生长过程分离，这是最终获得单分散 ZnO 胶体

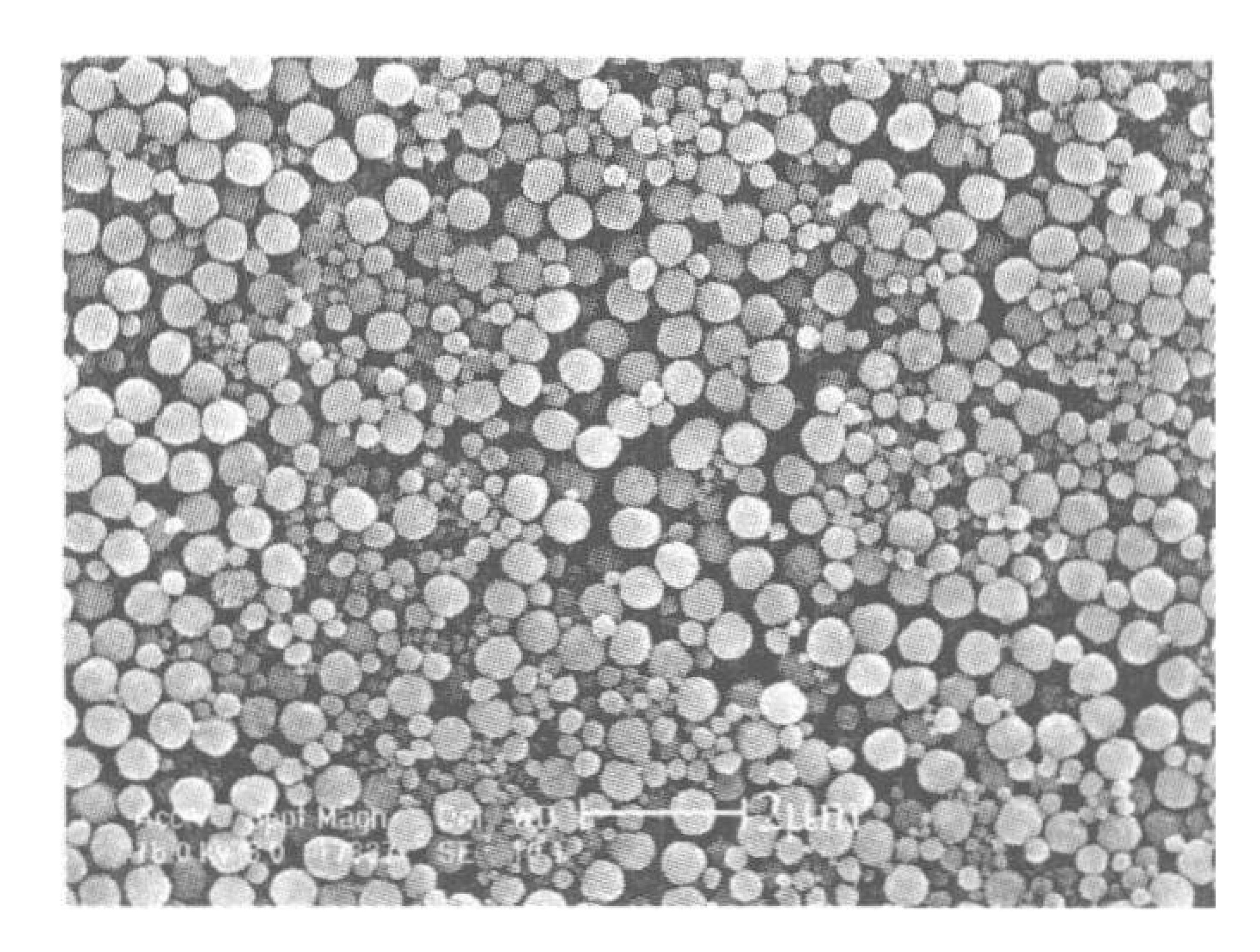


图 10-37　多分散的 ZnO 胶体球的 SEM 形貌像

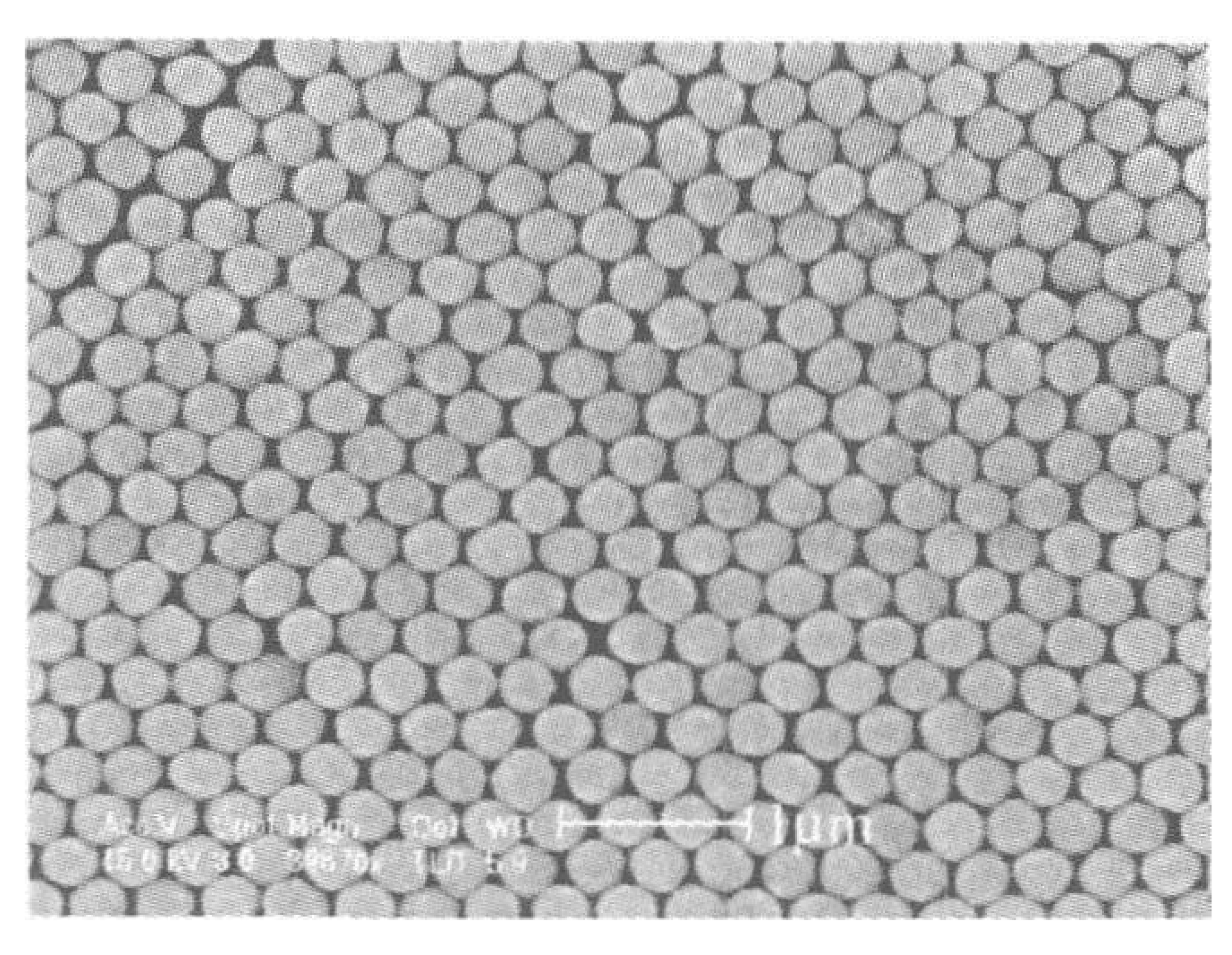


图 10-38　单分散的 ZnO 胶体球光子晶体的 SEM 形貌像

球的关键. 在实验的第一步骤中，当溶液温度达到 145 ℃后的 1 个多小时的反应过程中，ZnO 晶核的形成和生长都是同时持续发生，使得不同胶体球之间的生长时间不同，因此反应获得的胶体球是多分散的. 但通过在第一步骤中分离出清液以取得晶核(即籽晶)，在第二步骤的加热过程中严格地监控溶液温度，在溶液达到反应温度(140 ℃)之前加入清液来提供胶体球生长所需晶核，使第二步骤中不再发生晶核的生成，而是让清液提供的晶核同时同速进行生长，以保证生长后得到直径一致的胶体球. 使用这种两步骤方法还具有另一个优点，就是可以通过控制加入清液的量来控制晶核的数量，进而达到粗略地控制在第二步骤中获得的单分散 ZnO 胶体球尺寸的目的，可以在 200～650 nm 范围内获得直径一致的单分散胶体球样品. 使用离心机在 4000 r/min 的转速下对第一步骤所获得的胶体球悬浊液进行离心处理约 3 h，把获取的上层清液 12 mL，7 mL，5 mL，3 mL 分别加入第二步骤中，获得的胶体球直径依次为 220 nm，440 nm，500 nm 和 650 nm.

在制备纳米胶体球后，对其进行电子能量色散能谱分析，其结果(如图 10-39 所示)证明使用该方法所获取的材料确实是由 Zn 和 O 元素组成，但存在一定的 O 缺位. XRD 测量结果(如图 10-40 所示)与 ZnO 纤锌矿结构的标准 XRD 谱一致，说明 ZnO 胶体球具有纤锌矿结构.

在 ZnO 胶体球自组装成光子晶体时，因为醋酸锌和一缩二乙二醇反应后所得的溶剂并不是对各种基底(硅片、石英玻璃等)都能形成很好的浸润，在溶剂蒸发的过程中胶体球会由于溶剂表面的不断缩小而被附带着聚集到基底上的一个很小的区域，不利于光学性质的测量，所以在制备 ZnO 胶体球光子晶体时，使用的方法与传统重力场下的自组装有所不同. 在将 ZnO 胶体球悬浊液用于自组装之前，先把悬浊液进行浓缩处理，然后再把浓缩液滴到 140 ℃的基底上进行自组装，由于基底上胶体球的密度较浓缩前大大增加，大量胶体球之间及其与基底之间存在的相互

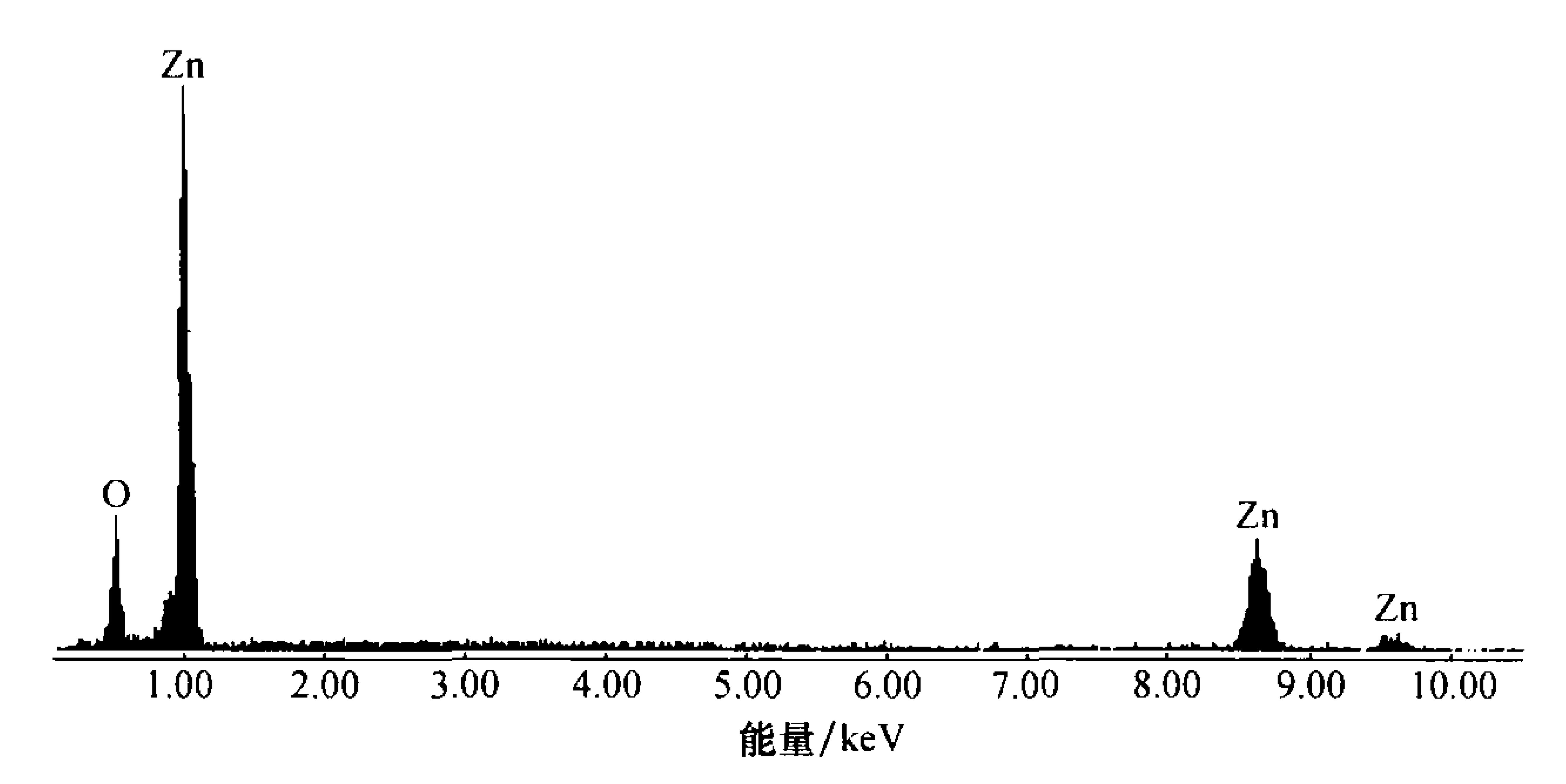


图 10-39 ZnO 胶体球的电子能量色散能谱图

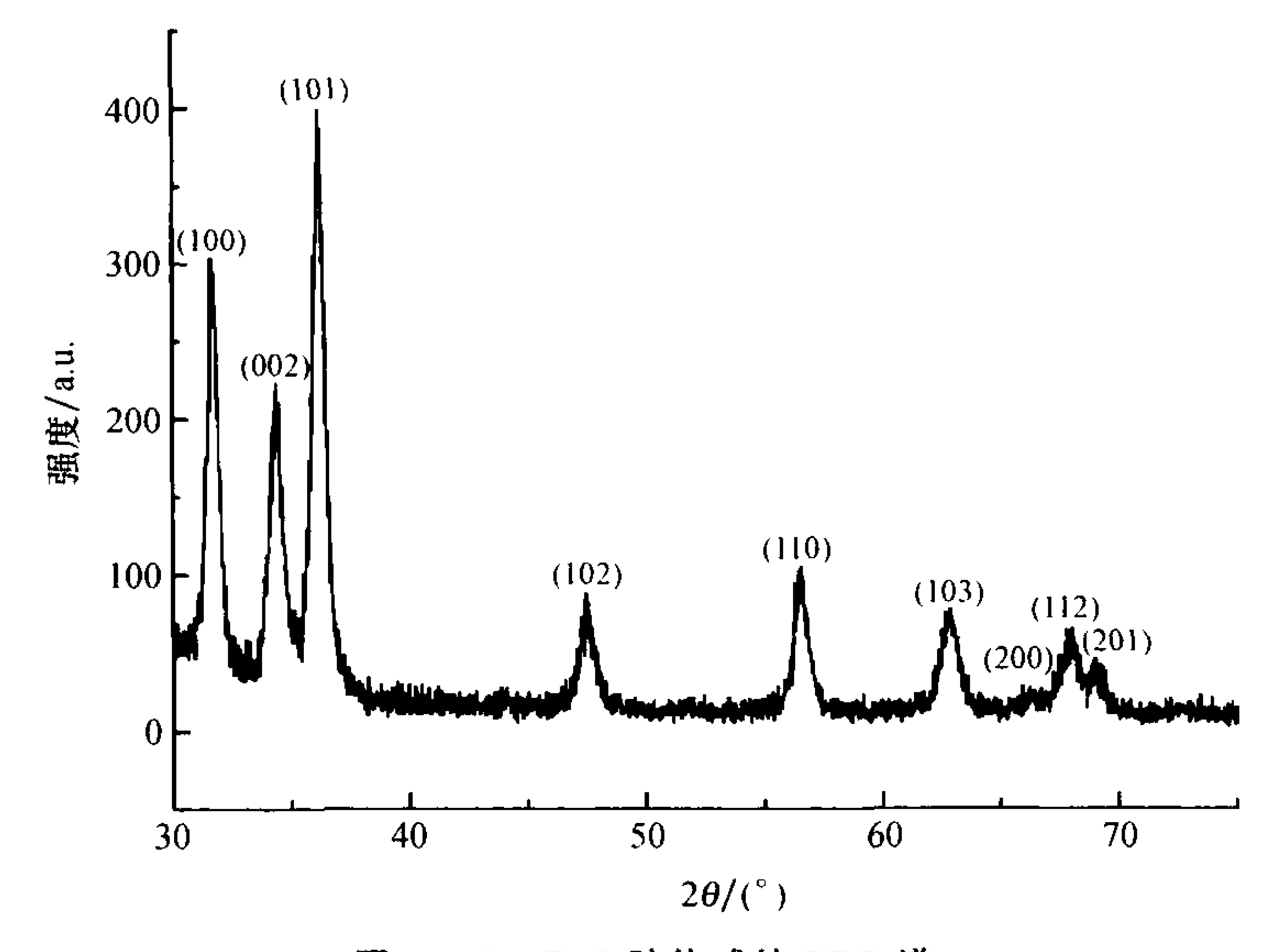


图 10-40 ZnO 胶体球的 XRD 谱

作用将削弱溶剂蒸发时表面力对胶体球的影响，这样溶剂蒸发时表面力造成胶体球集聚到基底表面一个微小区域的情况将不再发生，胶体球在整片基底上都能均匀沉积并自组装成有序结构.

10.2.8 ZnO 胶体球光子晶体的光学特性

对获得的蛋白石结构的 ZnO 光子晶体进行了垂直入射光透射谱测量，结果如图 10-41 所示. 胶体球直径为 220 nm，250 nm 的光子晶体分别具有对应着中心波长为 460 nm，540 nm 的光子带隙.

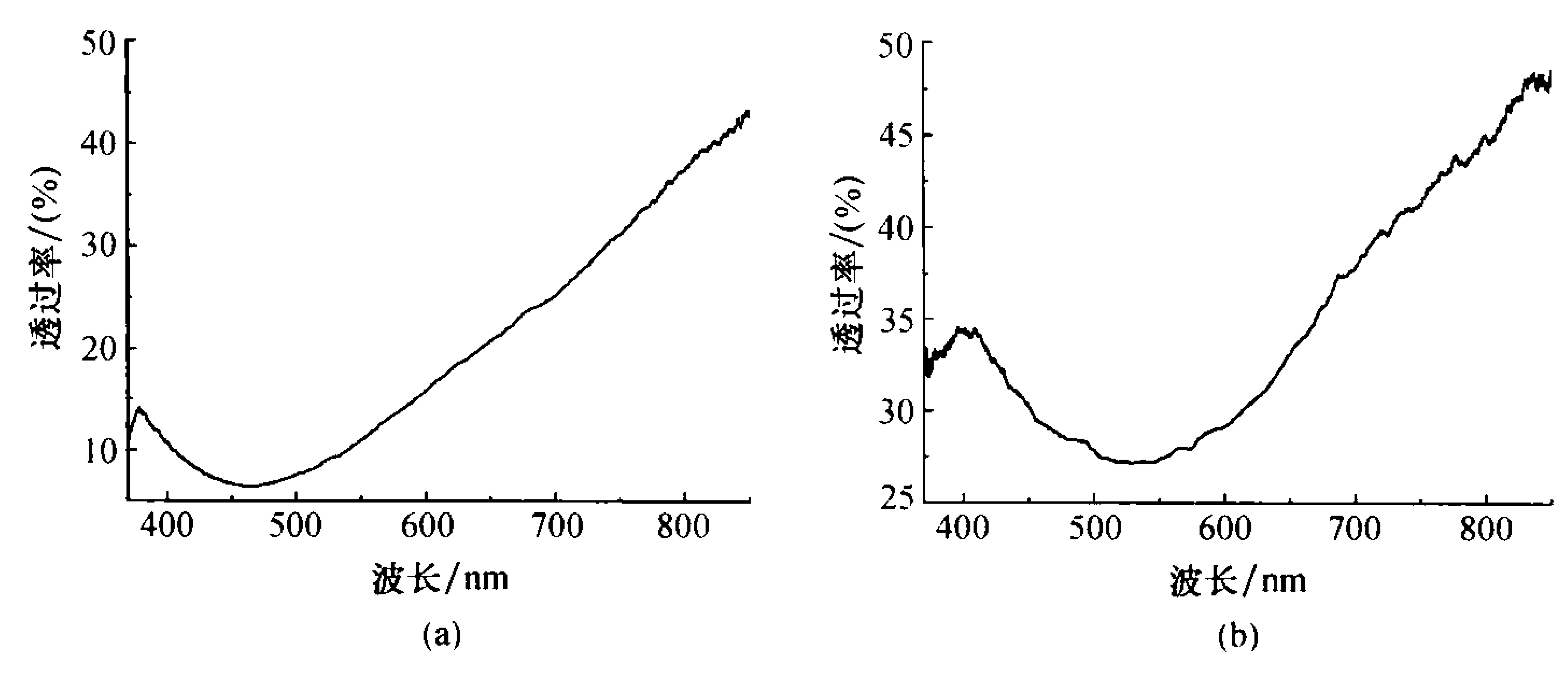


图 10-41 不同直径 ZnO 胶体球光子晶体的光学透射谱

(a) 直径为 220 nm 胶体球;(b) 直径为 250 nm 胶体球

§10.3 光子禁带的调控

当一束光经过光子晶体时,遵循布拉格衍射定律 $m\lambda=2nd\sin\theta$,由此可知光子带隙位置(即衍射波长 λ)与材料折射率 n、晶格间距 d 以及入射光的入射角 θ 有关.因此,光子晶体材料折射率的变化和空间周期性结构的变化都会改变光子晶体的光子带隙位置.上面介绍的光子晶体绝大多数都是不可调控的,即光子晶体制备好以后,光子晶体的结构和光子禁带的位置不再发生改变,这种光子晶体在实际中的应用是单一的.

为了扩展光子晶体的应用,人们着力于研究如何使光子晶体的光子禁带可调,例如在光子晶体中填充功能分子,就可以得到可调节的光子带隙结构;又如通过施加光、电、磁、热等外部条件,来改变光子晶体材料的折射率或晶格常数等参数,从而实现对光子晶体的光子带隙的调控,使基于光子晶体的光调制器成为可能.

可调控的光子晶体也称为响应型光子晶体,即光子晶体的光子带隙对外部激励会发生响应.自 Asher 等[114]报道了新型的光子晶体化学智能传感材料以来,不同外部激励的光子晶体材料得到了广泛的研究.

10.3.1 光响应调控

光子晶体在受到特定波长的光(如紫外光)照射时,光子带隙位置发生移动,称这类光子晶体为光响应型光子晶体.Asher 等[115,116]在聚合物胶体中引入偶氮苯结构,得到了光化学调控的光子晶体.Gu 等[117,118]分别在 SiO_2 蛋白石光子晶体结构的空隙中填充了具有光致变色效应的有机染料分子螺噁嗪衍生物(SP)或噻吩衍生物(CMTE),利用染料分子对不同波长光的响应性质不同来实现光子带隙的可控

调节，如图 10-42 所示. 填充 CMTE 染料分子的光子晶体在光诱导作用下的变化不如填充 SP 染料分子明显，填充 SP 染料分子的光子晶体被近紫外光（波长＜400 nm）$h\nu_1$ 照射时，光子禁带位置从 723 nm 红移至 738 nm，同时反射率增强；而在可见黄光（波长 600 nm）$h\nu_2$ 作用下，光子禁带又可以蓝移至原来的位置，说明这种光子晶体材料的光响应过程是可逆的. 在光诱导下，光子禁带附近染料分子的共振吸收发生变化，从而引起染料分子的折射率发生变化，导致光子晶体的光子禁带位置发生移动；反射率的增强可归于染料分子的折射率变大，导致对光的散射增强.

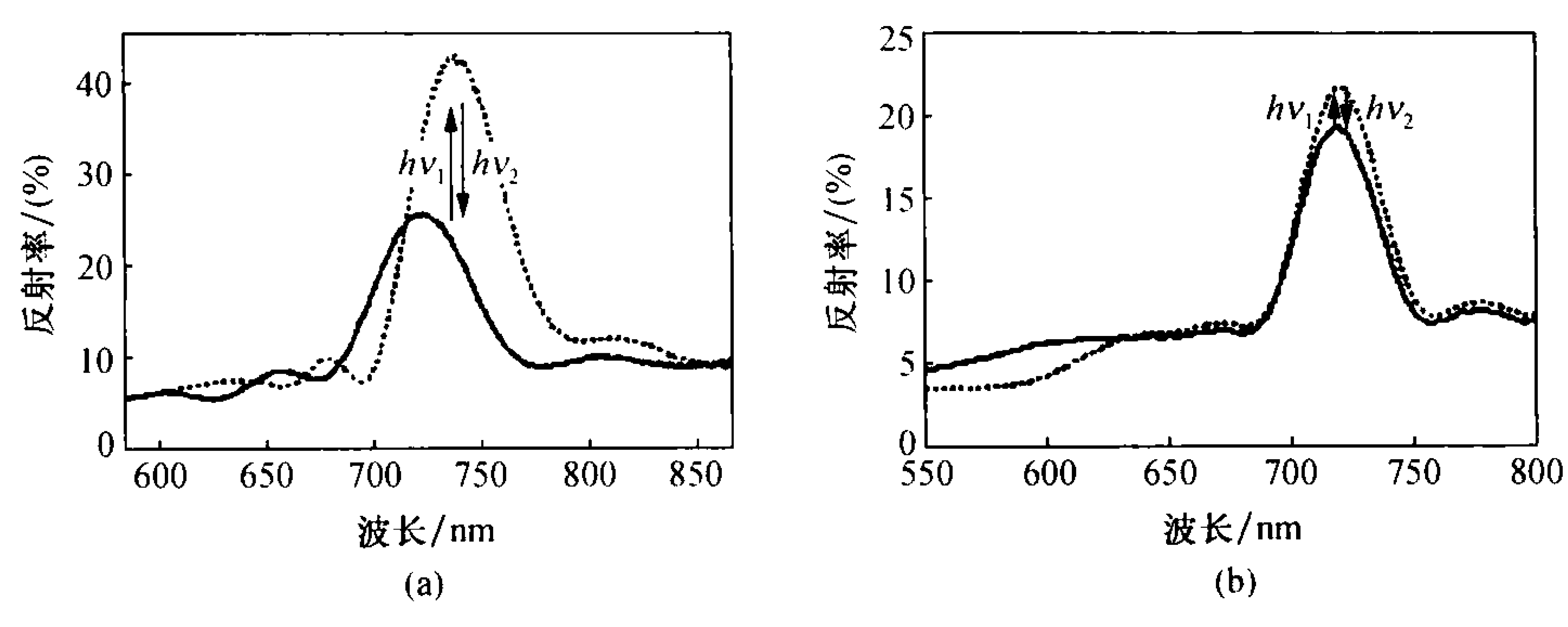


图 10-42 光响应调控 SiO_2 蛋白石光子晶体的反射光谱

（a）填充螺噁嗪衍生物（SP）；（b）填充噻吩衍生物（CMTE）

Kubo 等[119]在蛋白石光子晶体中填充液晶（liquid crystal，简称 LC）分子，而液晶分子在光诱导下可以发生从各向同性排列到各向异性排列的转变，引起反射率的变化，从而实现对光子禁带的调控，如图 10-43 所示. 这一系列光响应型光子晶体的研究为光子晶体在光电领域的应用开辟了新的途径.

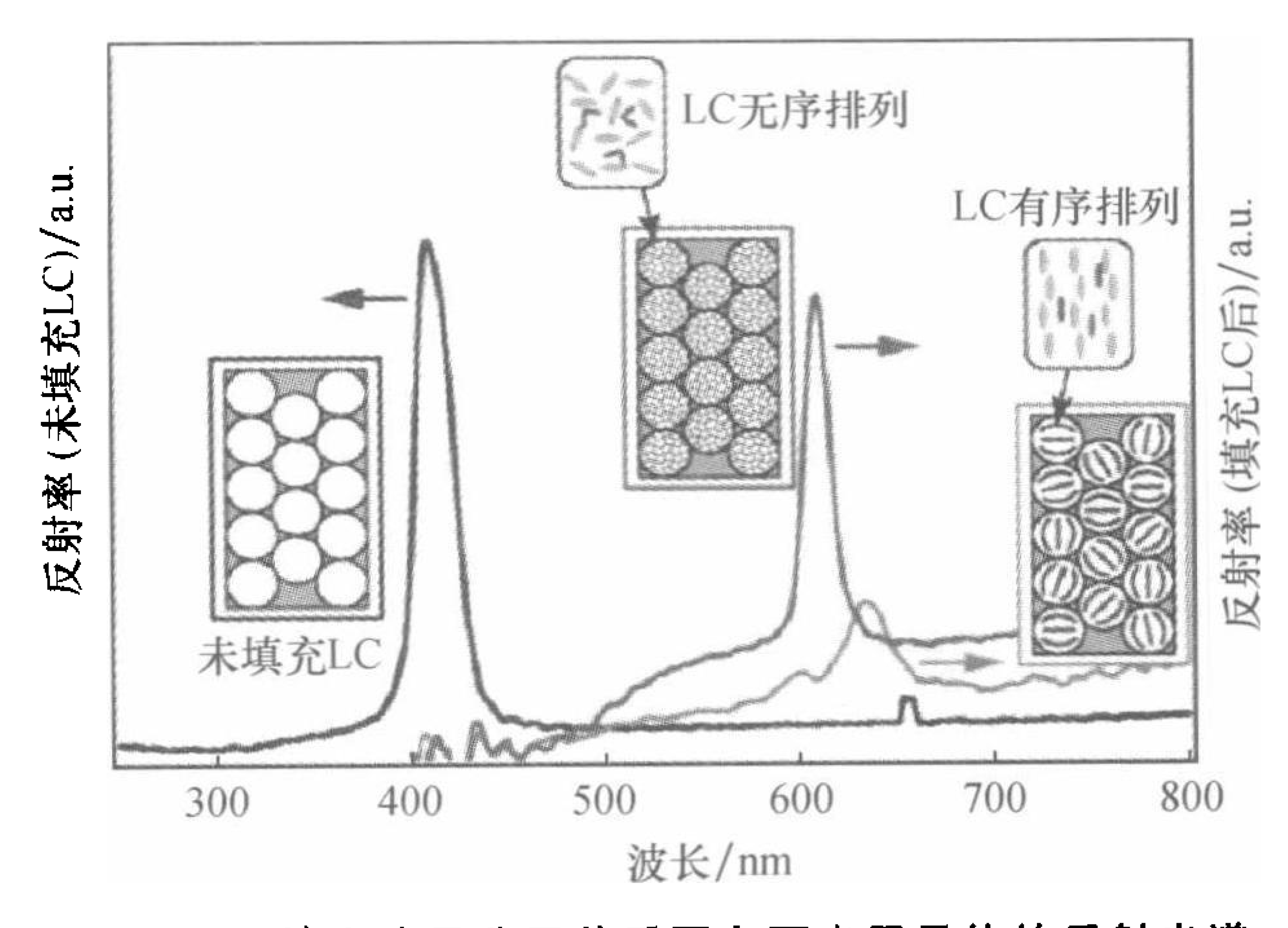


图 10-43 填充液晶分子前后蛋白石光子晶体的反射光谱

10.3.2　电响应调控

一些液晶类型材料具有各向异性的排列结构，容易受到电场的影响而发生结构的改变，导致折射率的改变. 日本大阪大学的 Yoshino 研究组[120,121]利用液晶类型材料的这一特点，在电响应型调控的光子晶体研究方面取得很大进展. 他们以 SiO_2 蛋白石光子晶体为模板，在空隙中填充一种透明的聚合物，并用 HF 除去 SiO_2 模板，得到聚合物反蛋白石结构的光子晶体[参见图 10-44(a)]，然后将液晶类型材料填充到空隙中，得到所需样品，该样品被夹在两块透明的导电玻璃(ITO)中间，通过改变电压就可以调节光子晶体的光子禁带位置[参见图 10-44(b)]. 光学测试的结果如图 10-44(c)和(d)所示，光子带隙的位置随所加电压增大而发生蓝移. 所加电压由 0 V 变到 300 V，光子禁带位置蓝移了 35 nm.

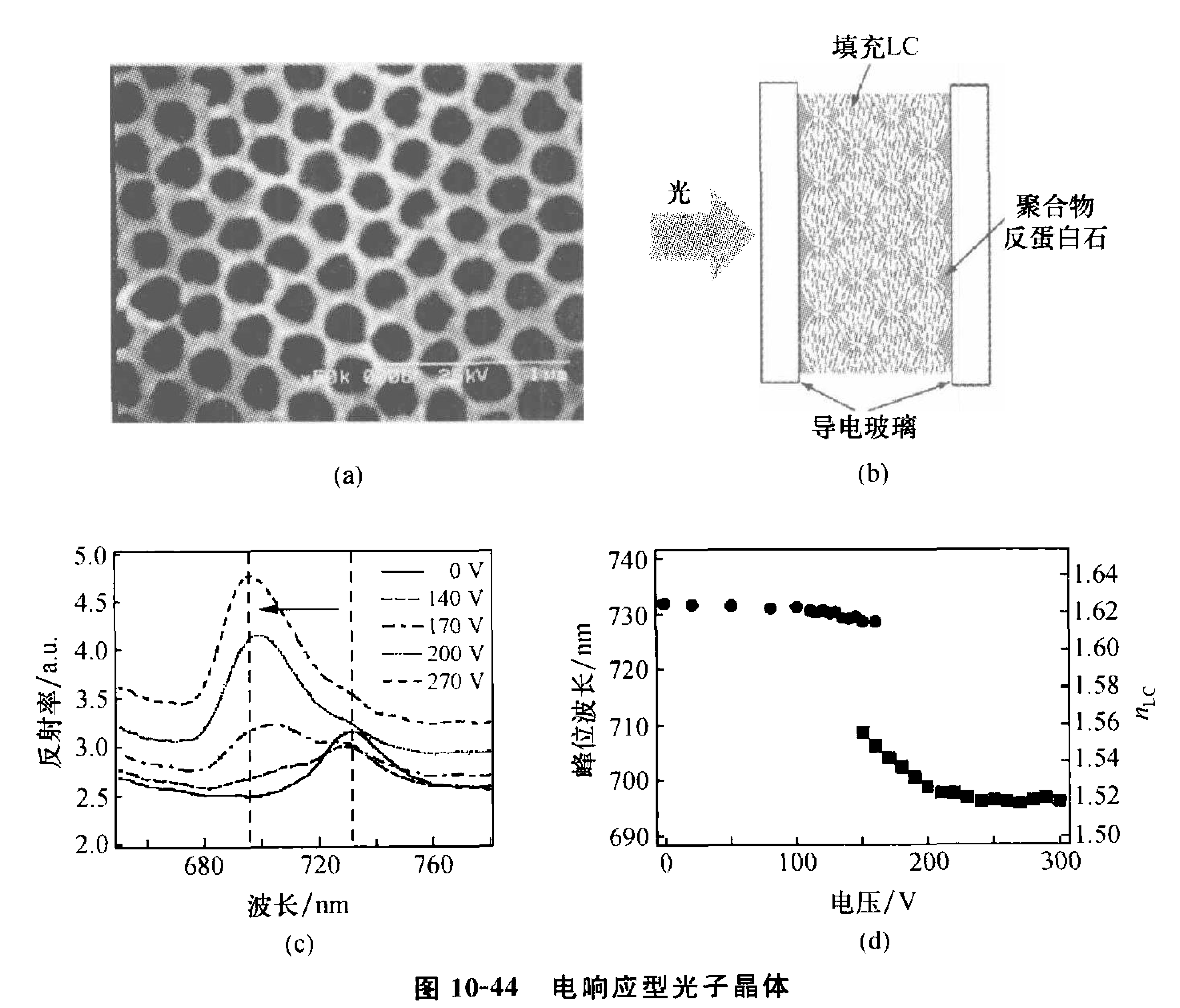


图 10-44　电响应型光子晶体

(a) 聚合物反蛋白石结构；(b) 实验样品测试示意图；(c) 样品反射率随施加电压的变化；(d) 光子禁带位置与所加电压关系以及利用反射峰位置得到的液晶的折射率 n_{LC}

10.3.3 磁响应调控

众所周知,铁、钴及其氧化物和复合物具有磁性,如果在光子晶体结构中含有这一类物质,或者直接利用这一类磁性材料来制备光子晶体,那么光子晶体带隙将可以通过外部磁场来进行可控调节. Asher 等[122,123]首先在聚合物光子晶体中引入了顺磁性纳米粒子,当有外加磁场存在时,光子晶体的晶面间距发生变化,从而使光子晶体的对称性发生变化,使得光子禁带发生移动. Yin 课题组[124~127]制备了单分散 Fe_3O_4 的胶体纳米晶团(colloidal nanocrystal clusters, 简称 CNCs),如图 10-45 所示,并将此材料应用到磁响应型光子晶体中.

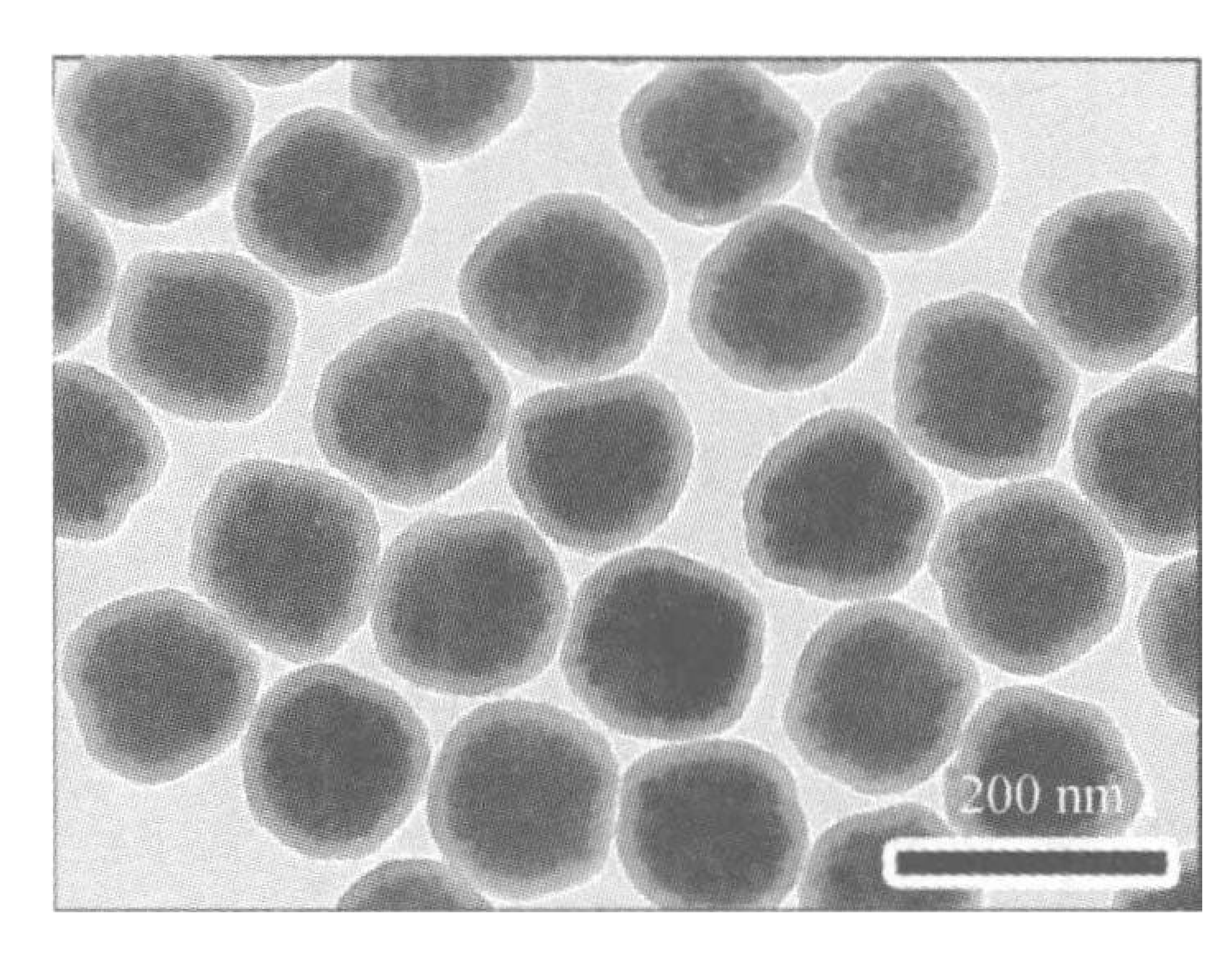
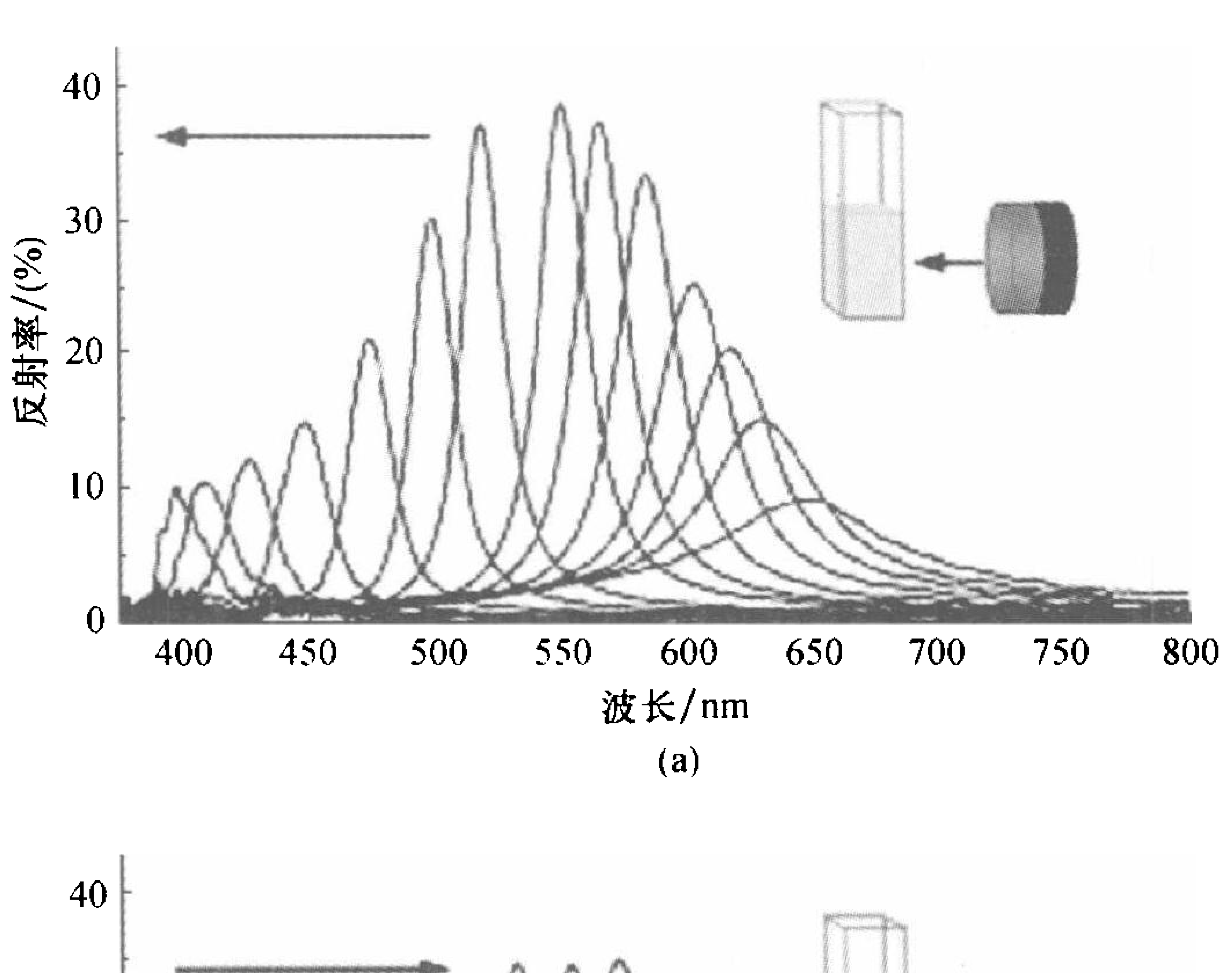


图 10-45 Fe_3O_4 的 CNCs 光子晶体的 TEM 形貌像

将一块磁铁放在样品附近,随着磁铁距离的变化,Fe_3O_4 的 CNCs 的间距发生变化,从肉眼就能观测到样品颜色发生了明显的变化. 样品与磁铁距离减小,颜色由红色逐渐变到蓝色,即光子禁带位置发生蓝移. 通过测试样品的光反射率,更能体现出光子晶体的性质. 将磁铁逐渐靠近样品时,反射峰发生蓝移;而当磁铁远离样品时,反射峰发生红移,如图 10-46 所示. 测试的结果表明这个磁响应过程是完全可逆的,这些结果在色彩显示和传感器方面具有潜在的应用价值.

10.3.4 热响应调控

热响应调控是一种比较简单的调控方式,利用不同温度下光子晶体材料发生的膨胀、收缩或相转变所引起的光子晶体材料折射率或晶格常数的变化,就可以对光子晶体的光子禁带进行有效调节[128,129]. Li 等[130]利用单分散聚苯乙烯微球组装了胶体球光子晶体,经过加热后,由于晶格常数的减小,相对于不加热的光子晶体,光子禁带的位置发生了约 4%的蓝移. Debord 等[131]制备了一种由 N-异丙基丙烯酰胺(NIPA)和丙烯酸(AA)合成的含水聚合物微球,由这种微球组成的晶体阵列



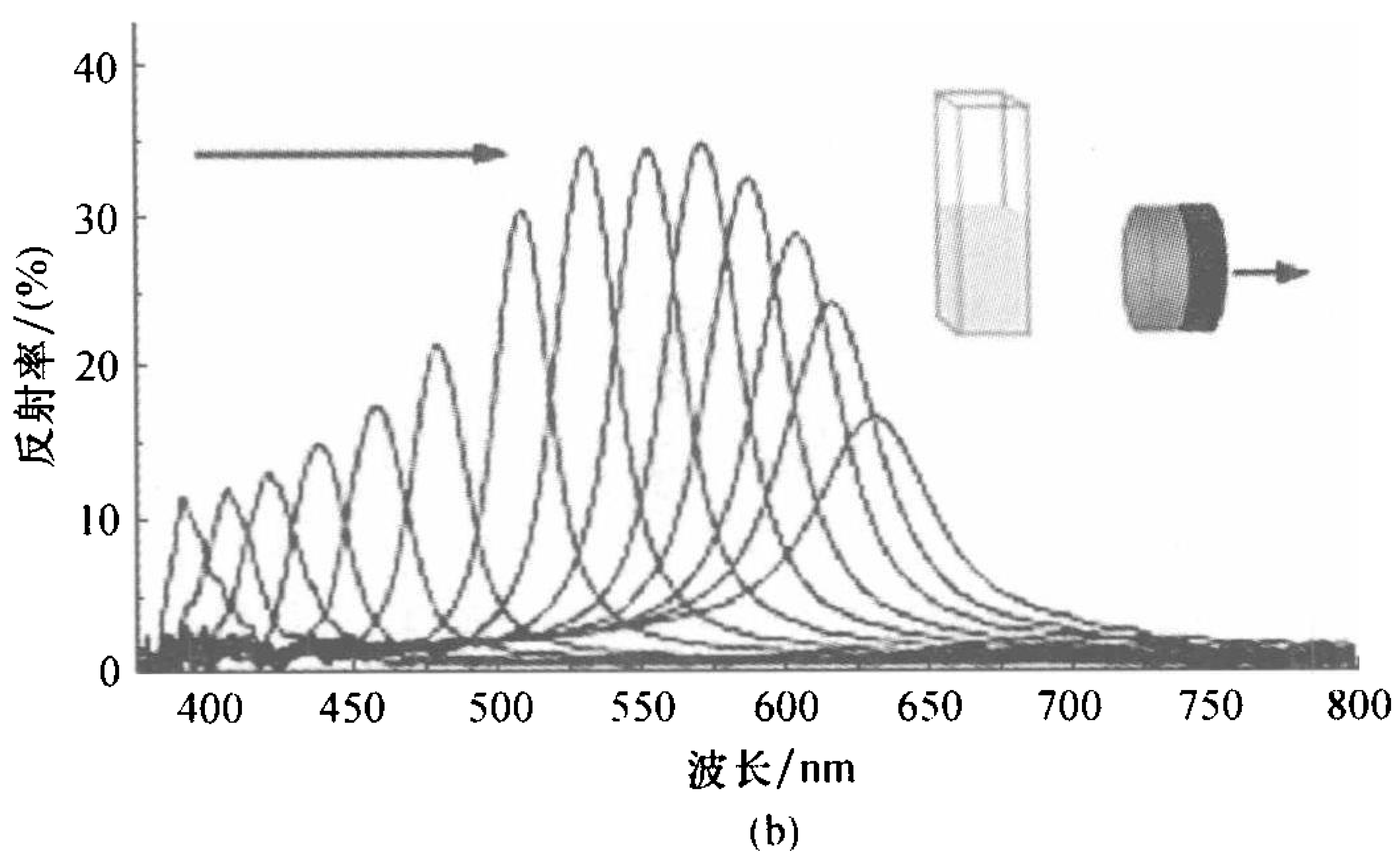


图 10-46 磁场响应型光子晶体的反射光谱峰位可逆性变化(距离每变化 0.1 cm 测 1 次光反射率)

(a) 光子晶体与磁体的距离从 3.1 cm 减小到 1.8 cm;

(b) 光子晶体与磁体的距离从 1.8 cm 增加到 3.1 cm

的光学性质可随温度改变. 如图 10-47 所示,含水聚合物微球的尺寸随温度的增加而减小,因此该胶体晶体在不同温度下光学吸收谱的位置也将发生变化,从而实现了温度对光子带隙的调节.

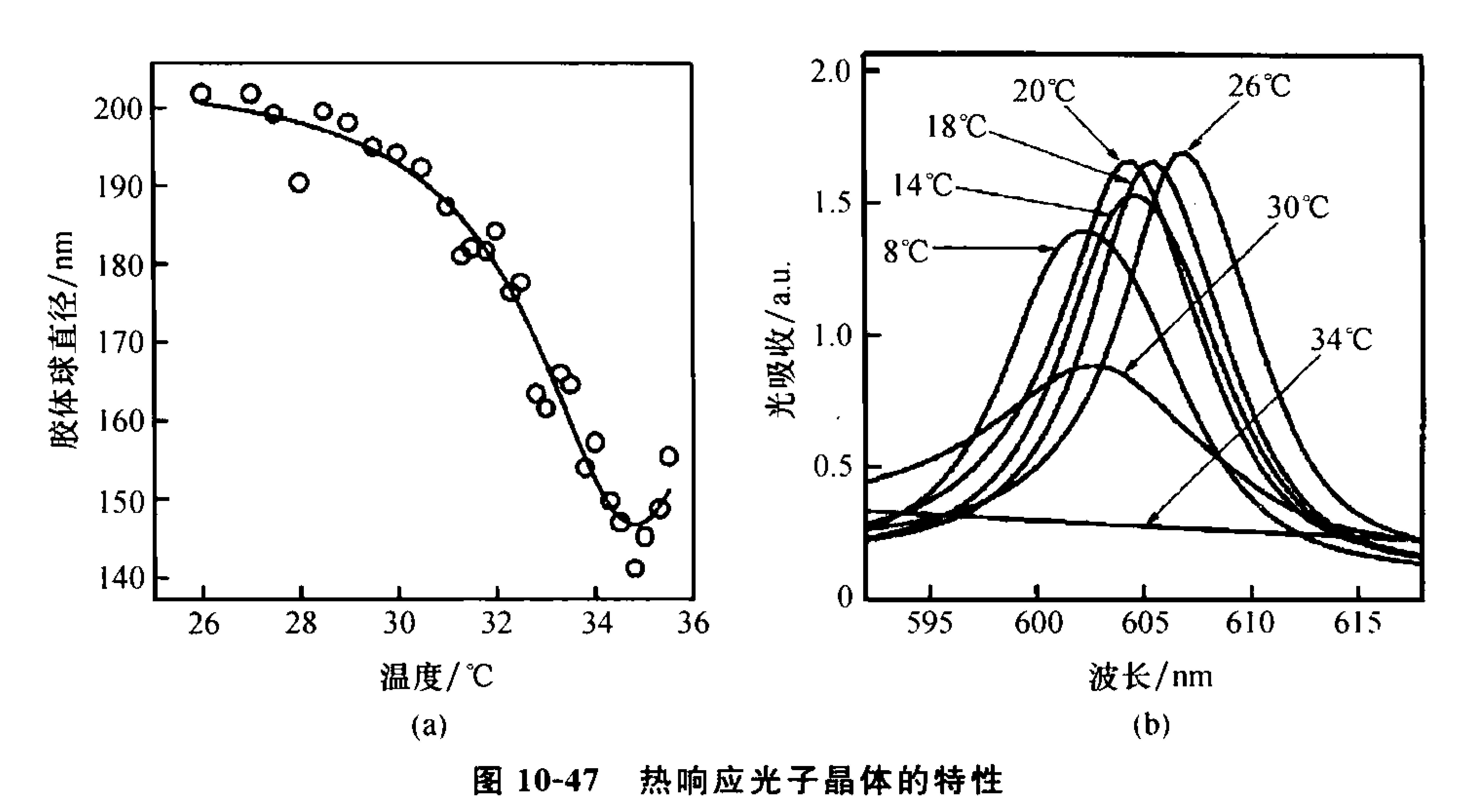


图 10-47 热响应光子晶体的特性

(a) 不同温度下胶体微球的尺寸;(b) 不同温度下热响应光子晶体的光学吸收谱

10.3.5 复合响应调控

复合响应调控是指光子晶体的光子禁带受两种或者两种以上激励调控,如光/热[132]、光/电[133]、热/电[134]、热/pH[135]等双响应调控. Kubo等[136]将向列型液晶分子填充到 SiO_2 反蛋白石结构的空隙中,由于液晶分子受热或受紫外光照射时,都会发生相转变,引起光子晶体晶格结构的变化,导致光子禁带的强度和位置发生变化,从而在一块光子晶体中同时实现了热调控和光调控,如图 10-48 所示.

Takeoka 课题组[134,135]对一些具有热敏、光敏性质的聚合物凝胶进行研究,组装了"软"光子晶体,得到具有热/电和热/pH 双响应的光子晶体. 例如,他们以 SiO_2 胶体晶体为模板,用对 pH 敏感的凝胶制备了反蛋白石结构,再将热敏型的凝胶填充到反蛋白石结构中,得到具有热/pH 双响应调控的"软"光子晶体,如图 10-49 所示.

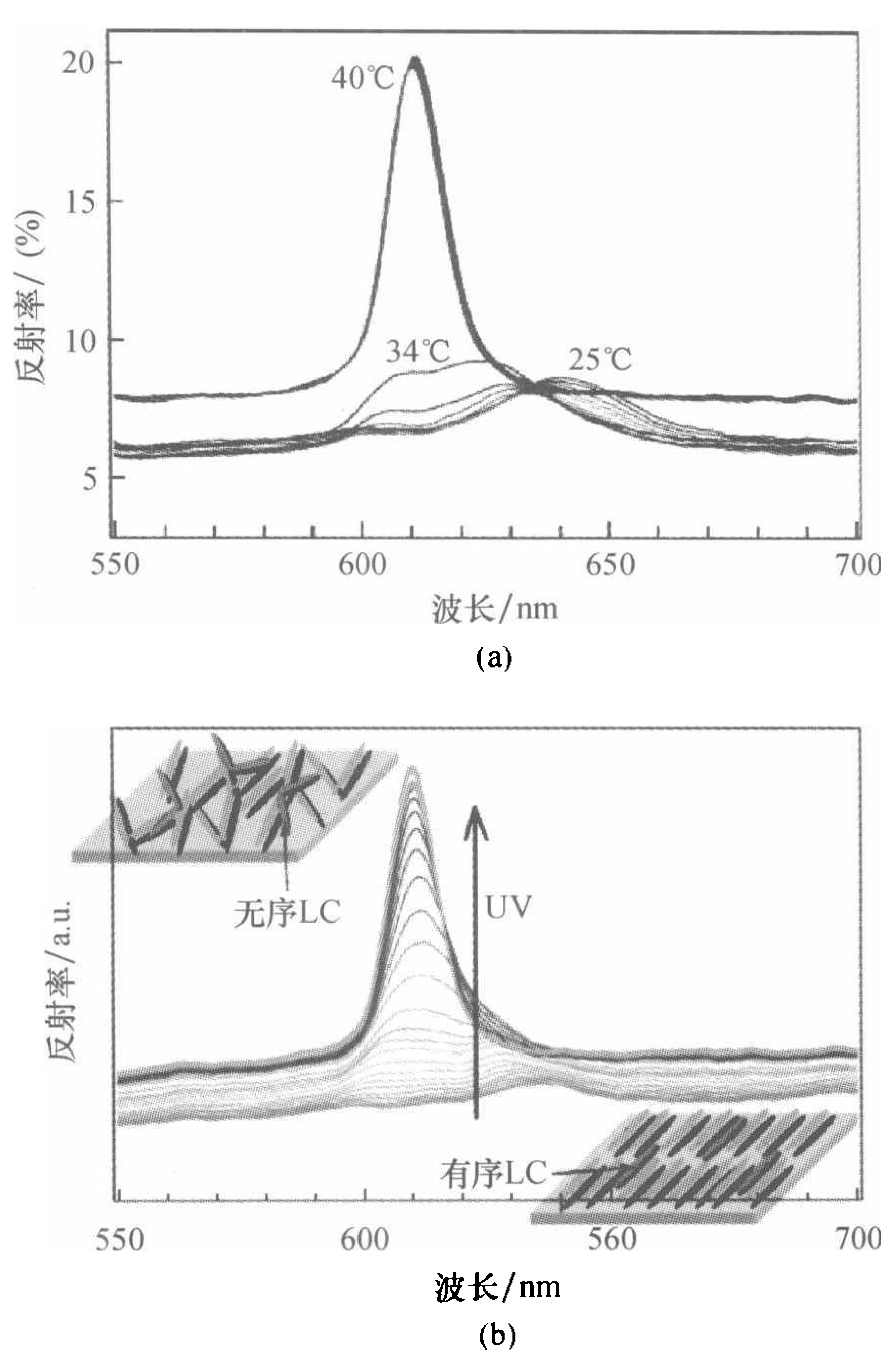


图 10-48 热/光双响应光子晶体的反射光谱

(a) 热响应;(b) 光响应

除上述调控外,还有 pH 响应型调控[137]、机械力响应型调控[138]和溶剂响应型调控[139]等;在光子晶体中引入半导体量子点[140,141]或有机染料分子[142,143],也可以对光子禁带进行调控. 由于对力、光、电、磁、热、pH 等外部环境的敏感性,响应型光子晶体将在各种物理、化学、光学传感器方面有着广泛的应用前景.

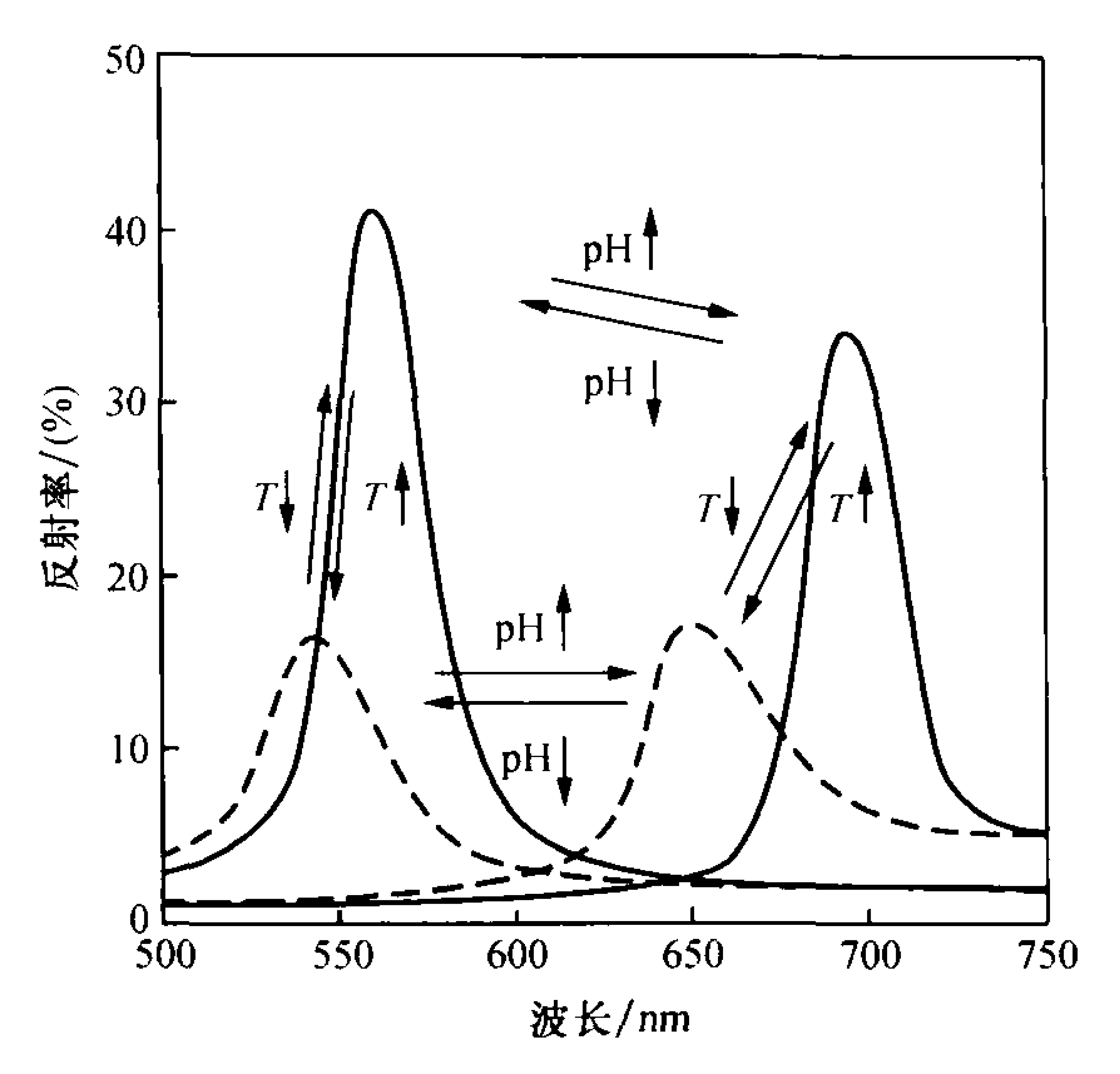


图 10-49 热/pH 响应型光子晶体的反射光谱

10.3.6 乙烯基 SiO_2 胶体球光子晶体的热响应调控

邓天松[144~146]报道了乙烯基 SiO_2 胶体球光子晶体(vinyl functionalized silica sphere-colloidal photonic crystals,简称 VFSS-CPCs)的光子禁带可由退火温度控制调节,当退火温度从 60 ℃ 升高到 600 ℃ 时,光子禁带位置从 943 nm 变化到 706 nm,光子禁带的变化范围高达 25.1%,大于聚苯乙烯胶体球光子晶体的变化范围(4%)[130]或 SiO_2 胶体球光子晶体的变化范围(11%)[129]. 相对于无机材料构成的光子晶体(如 SiO_2 胶体球),表面被乙烯基修饰的 SiO_2 胶体球光子晶体的光子禁带的调节容易在比较低的退火温度下实现.

1. 未退火胶体球光子晶体的光学性质

图 10-50 是 60 ℃ 下制备的未退火胶体球光子晶体的可见-近红外光谱. 当 VFSS-CPCs 尺寸是 430 nm 时,可观测到光子禁带位置(吸收峰)在波长 943 nm 处. 当 SiO_2-CPCs 尺寸是 300 nm 时,光子禁带位置(吸收峰)在波长 660 nm 处.

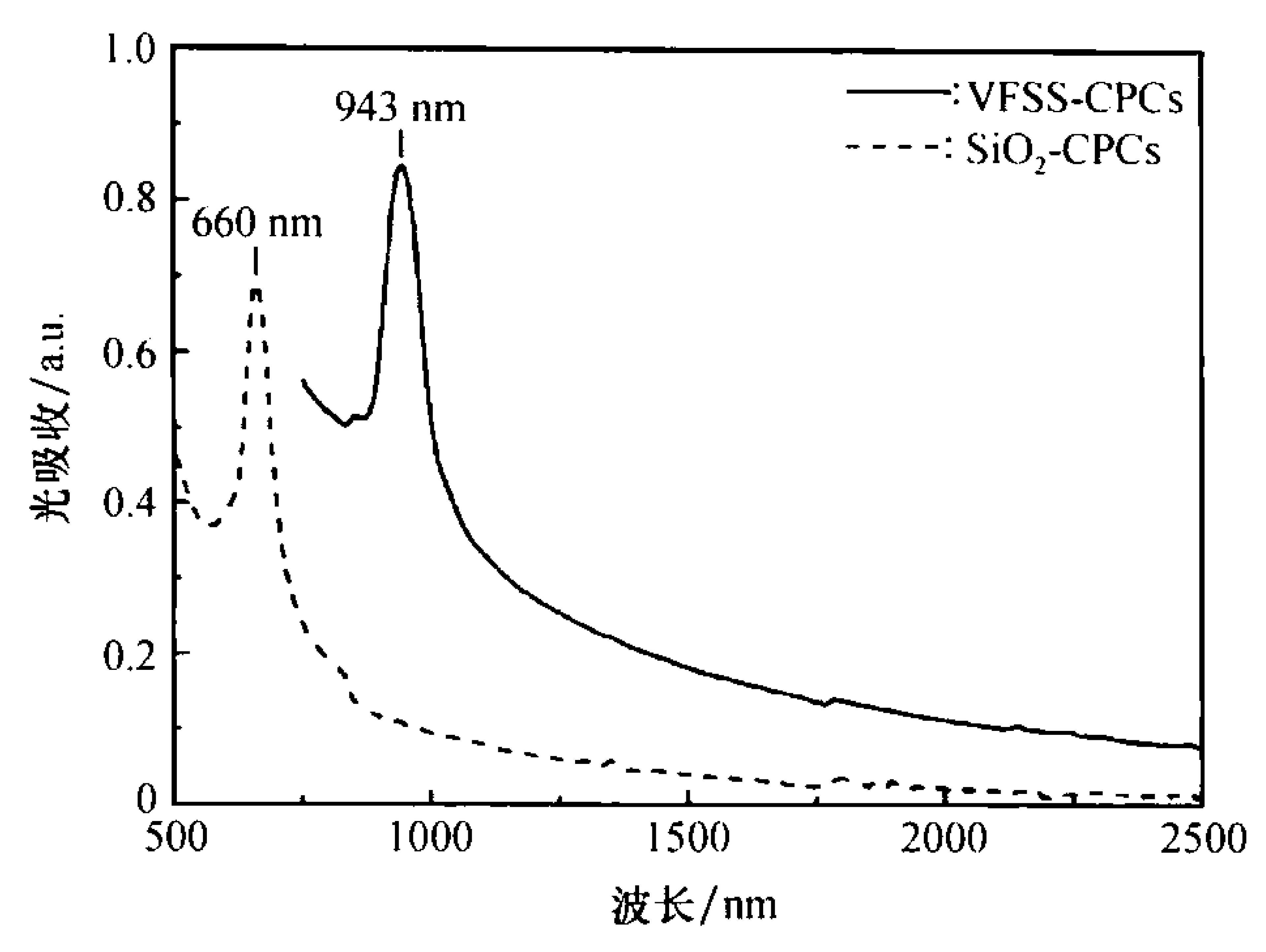


图 10-50 未退火胶体球光子晶体的可见-近红外光谱

2. 退火后胶体球光子晶体的光学性质

图 10-51 是退火温度在 60～600 ℃范围内胶体球光子晶体的光学性质图，其中图 10-51(a)为 VFSS-CPCs 的可见-近红外光谱，图 10-51(b)为纯 SiO_2 胶体球光子晶体的可见-近红外光谱(用于参照比较). 随退火温度增加，VFSS-CPCs 的光子禁带性质同时表现出两个明显的变化：① 光子禁带位置持续向短波长方向移动；② 光子禁带的衰减强度先增强后减弱. 而图 10-51(b)所示的光子禁带位置和衰减强度的变化范围相对于 VFSS-CPCs 的变化范围均要差许多.

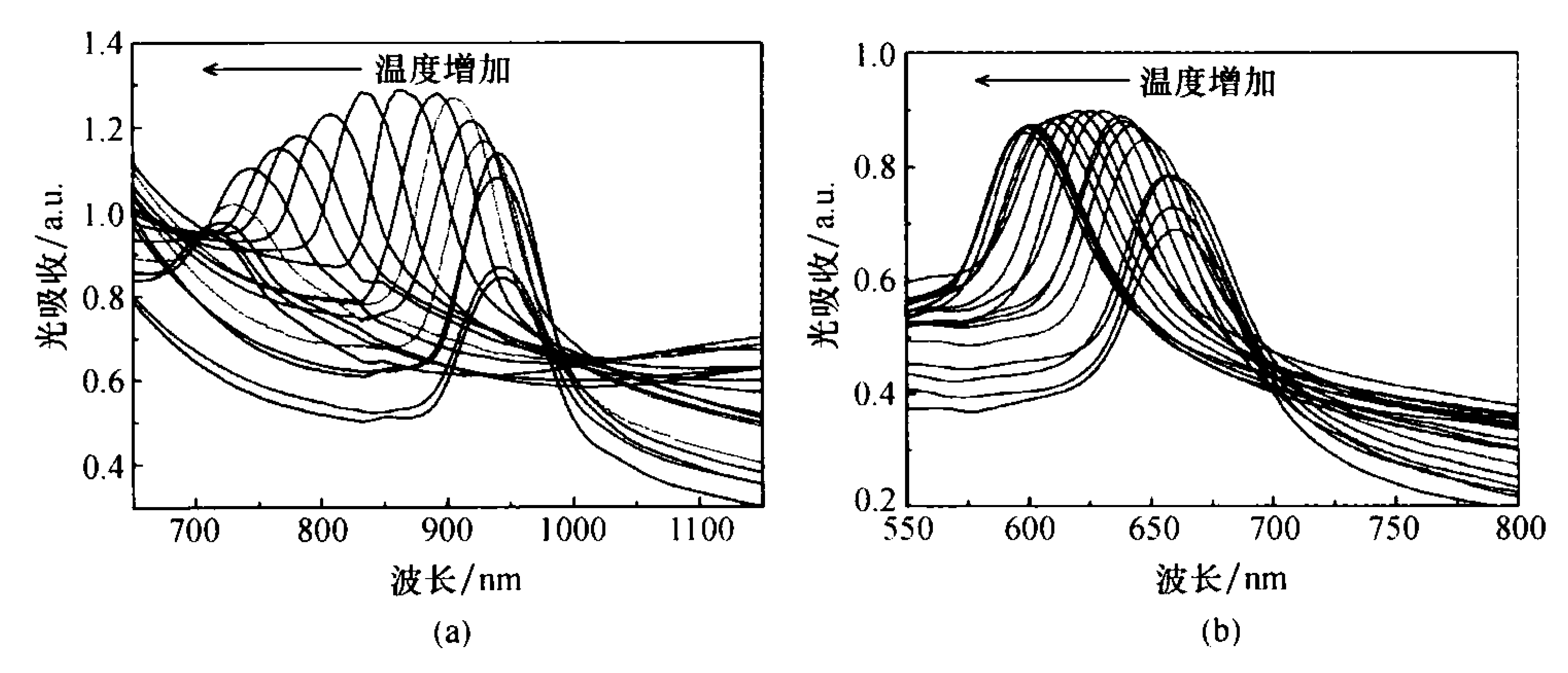


图 10-51 在 60～600 ℃退火的胶体球光子晶体的可见-近红外光谱

(a) VFSS-CPCs，尺寸 430 nm；(b) SiO_2-CPCs，尺寸 300 nm

图 10-52 为两种胶体球光子晶体的光子禁带位置 λ_{max} 随退火温度变化的关系. 对于 VFSS-CPCs，光子禁带位置发生了 25.1%的蓝移. 将 60～600 ℃的退火温度范围大

致分为 T_1，T_2 和 T_3 三个区间，在 T_2 区间(120～440 ℃)，退火温度 T_a 与光子禁带位置的变化呈线性关系，该直线的斜率约为－0.59 nm/℃. 对于纯 SiO_2 胶体球光子晶体，在退火温度从 60 ℃增加到 600 ℃时，光子禁带位置仅发生了 9.5%的蓝移.

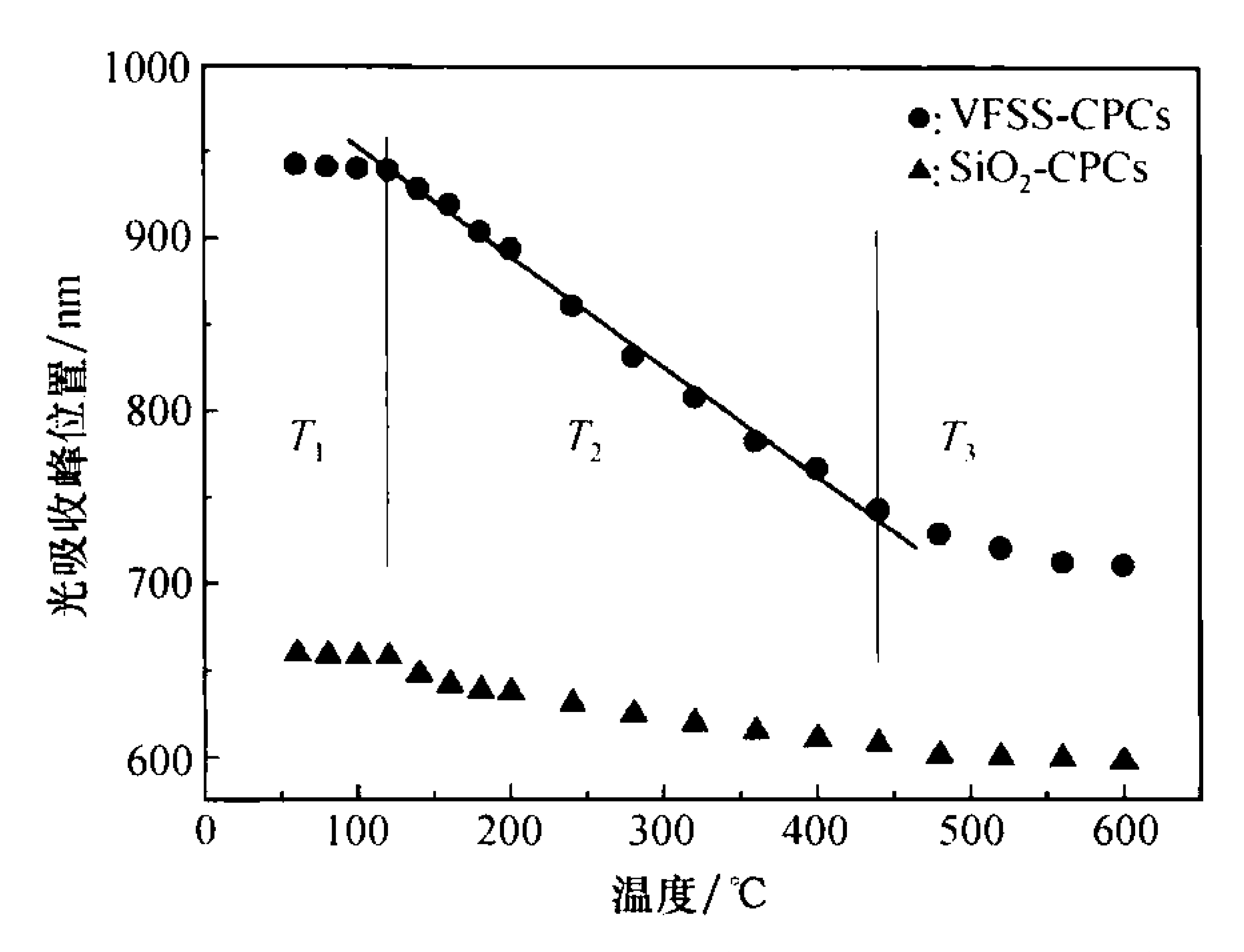


图 10-52 胶体球光子晶体光子禁带位置随退火温度的变化

对 VFSS-CPCs 而言在 T_1 低退火温度区间(60～120 ℃)内，随退火温度增加，光子禁带位置几乎没有变化，但衰减强度明显增强，同时 $\Delta\lambda/\lambda_{max}$减小，这说明缺陷(如裂痕和缺位)减少. T_1 退火温度区间可以改善光子禁带的衰减强度，提高胶体球光子晶体的质量. 在 T_2 退火温度区间(120～440 ℃)，光子禁带位置向短波长方向移动，同时保持衰减强度在很高水平(>0.15)，且退火温度 T_a 和光子禁带位置具有线性关系. 但是，当退火温度大于 200 ℃时，衰减强度开始逐渐减小，这可归于退火过程中 VFSS-CPCs 的收缩. T_2 退火温度区间可以有效调控 VFSS-CPCs 的光子禁带的位置. 在 T_3 高退火温度区间(440～600 ℃)，光子禁带位置持续向短波长方向移动，伴随衰减强度的减小. 但是与 T_2 温度区间相比，在 T_3 温度区间，光子禁带和衰减强度的变化都不明显.

图 10-53 是两种胶体球光子晶体的光子禁带的另外一些性质：衰减强度和相对禁带宽度 $\Delta\lambda/\lambda_{max}$，其中 $\Delta\lambda$ 为光谱的半高宽. 对于 VFSS-CPCs[如图 10-53(a)所示]，在相对低的退火温度范围，增加退火温度 T_a 可以明显增强衰减强度. 当退火温度 T_a 从 60 ℃升高到 120 ℃，光子禁带的衰减强度从 0.35 增加到 0.50，增强了 42.9%，表明光子晶体的性质得到明显改善. 对纯 SiO_2-CPCs[如图 10-53(b)所示]，衰减强度随退火温度的变化不明显. 相对禁带带宽 $\Delta\lambda/\lambda_{max}$是一个评估吸收峰展宽效应的重要参数，反映了胶体球光子晶体的光学性质. 在可见-近红外光谱中，$\Delta\lambda/\lambda_{max}$大约是 7%，与面心立方结构的胶体球光子晶体的理论计算结果相一致[147].

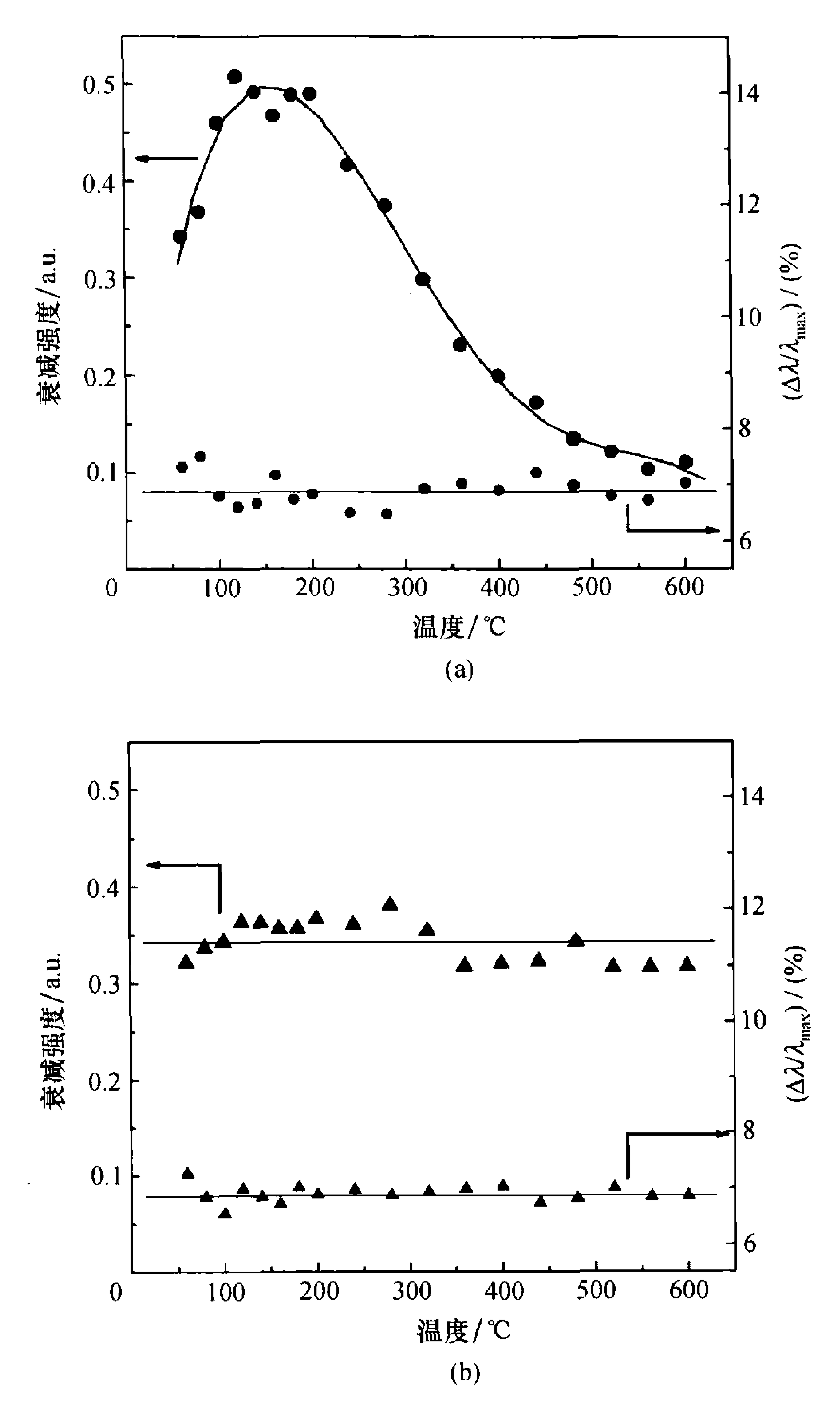


图 10-53　光子禁带衰减强度和相对禁带带宽 $\Delta\lambda/\lambda_{max}$ 随退火温度的变化

(a) VFSS-CPCs;(b) SiO_2-CPCs

3. 胶体球光子晶体的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

纯 SiO_2 胶体球光子晶体和 VFSS-CPCs 的结构可通过 FT-IR 谱表征. 图 10-54(a)和(b)分别对应的是纯 SiO_2 和乙烯基 SiO_2 的 FT-IR 谱.

图 10-54(a)光谱中 3100～3700 cm^{-1} 波段对应展宽的 OH 伸缩振动带，1103 cm^{-1} 对应的是强烈的 Si—O—Si 反对称伸缩振动带，802 cm^{-1}对应的是 Si—

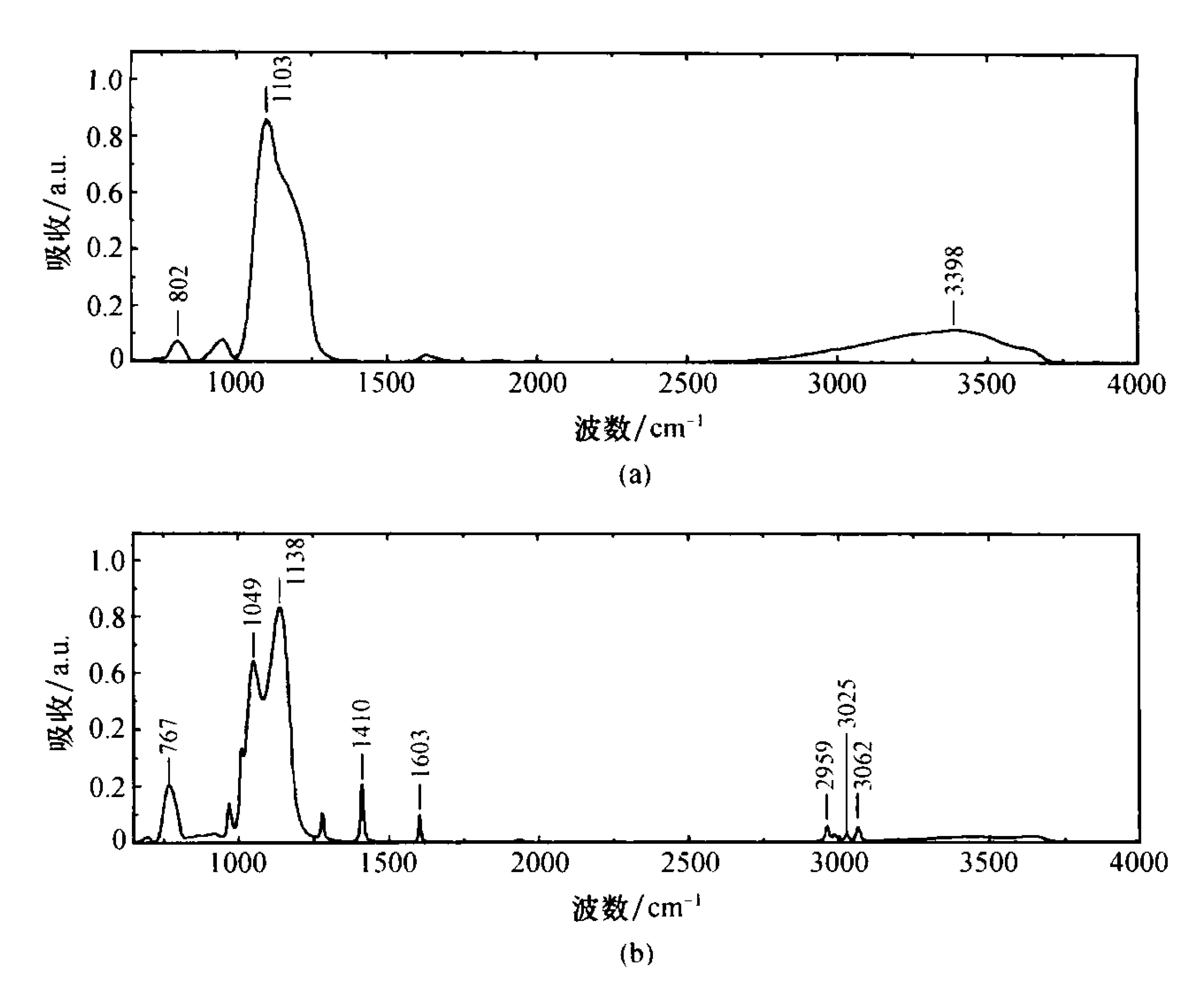


图 10-54 光子晶体的 FT-IR 谱

(a) SiO_2-CPCs;(b) 未退火的 VFSS-CPCs

O—Si 对称伸缩振动带.

图 10-54(b)是乙烯基 SiO_2 的 FT-IR 谱,OH 伸缩振动带减弱,这表明在 VFSS-CPCs 中一些 OH 基团被—CH ═CH_2 取代. 3062 cm^{-1} 和 2959 cm^{-1} 分别对应的是═CH_2 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动谱带,3025 cm^{-1} 对应═CH 伸缩振动,1603 cm^{-1} 对应 C ═C 伸缩振动,1410 cm^{-1} 对应═CH_2 弯曲振动. 纯 SiO_2 中的 Si—O—Si 伸缩振动带(位于 1103 cm^{-1})在带有乙烯基后劈裂成 2 个峰. 产生劈裂的原因是因为乙烯基 SiO_2 中 Si—C 键是存在破坏了 Si—O—Si 结构的对称性,吸收峰被劈裂开了,分别对应于 1049 cm^{-1} 和 1138 cm^{-1}. VFSS-CPCs 的 Si—O—Si 伸缩振动峰出现在 767 cm^{-1} 处. 这些特征吸收峰证明了在乙烯基 SiO_2 中—CH ═ CH_2 是存在的且与 Si 原子相连.

为了研究退火后的 VFSS-CPCs 的性质,图 10-55 给出了 4 个退火温度下 VFSS-CPCs 的 FT-IR 谱: 120 ℃,140 ℃,280 ℃和 440 ℃.

图 10-55(a)是 120 ℃下 VFSS-CPCs 的 FT-IR 谱. 图 10-55(a)与图 10-54(b)相比,两个谱图完全一致,说明在退火温度低于 120 ℃时,VFSS-CPCs 没有发生任何变化.

图 10-55(b)是 140 ℃下 VFSS-CPCs 的 FT-IR 谱. ═CH_2 和═CH 的特征伸

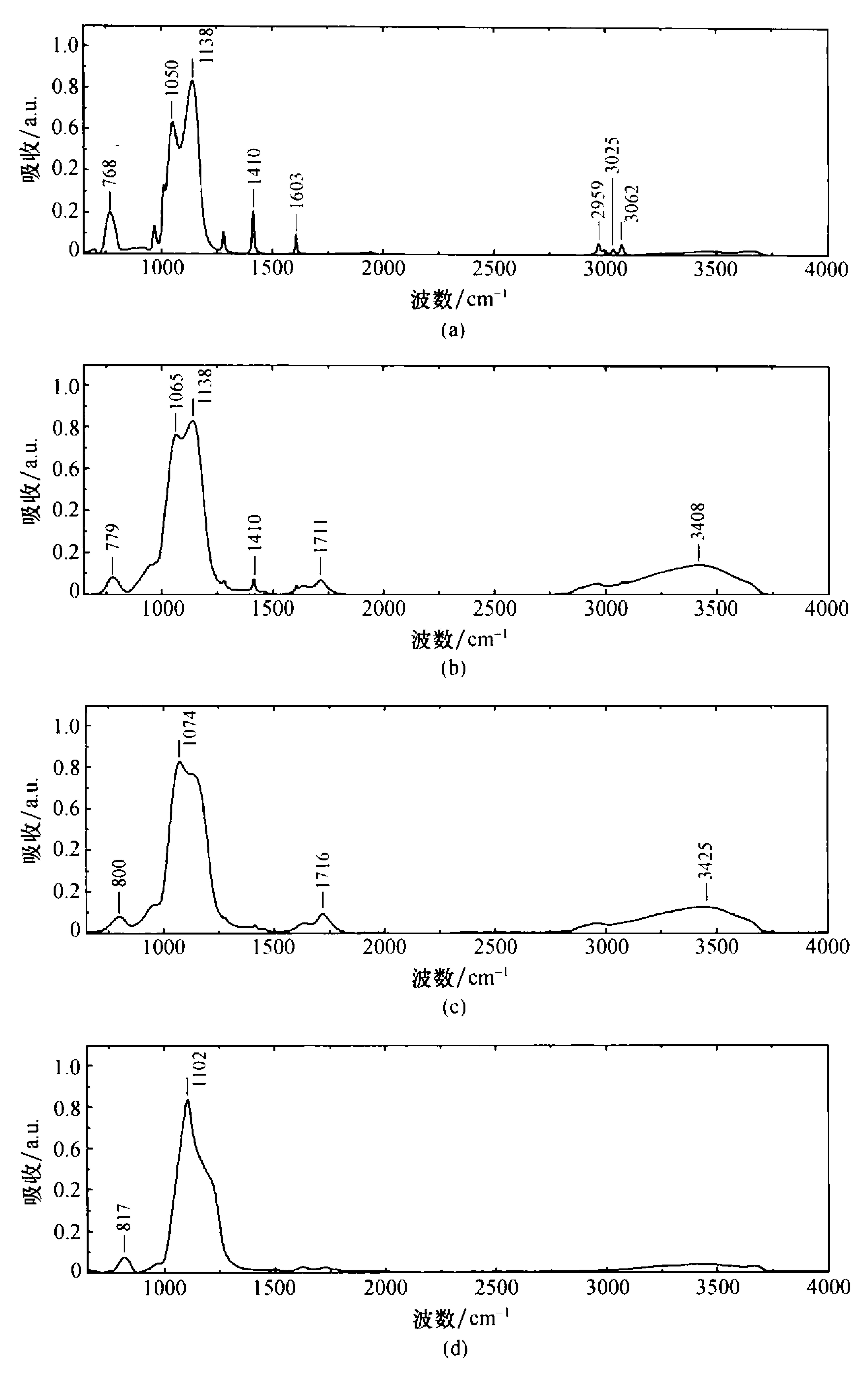


图 10-55　不同退火温度下 VFSS-CPCs 的 FT-IR 谱

(a) 120 ℃;(b) 140 ℃;(c) 280 ℃;(d) 440 ℃

缩振动谱带(3062 cm^{-1},2959 cm^{-1} 和 3025 cm^{-1})消失;C=C 伸缩振动谱带(1603 cm^{-1})和=CH_2 弯曲振动谱带(1410 cm^{-1})大大减弱;同时,C=O 伸缩振动谱带出现(1711 cm^{-1}).特别要指出的是,Si—O—Si 反对称伸缩振动谱带的两个劈裂峰相对于加热退火前已经不明显(1065 cm^{-1} 和 1138 cm^{-1}).=CH_2,=CH 和 C=C 特征峰的消失或大大减弱,以及 C=O 伸缩振动谱带的出现,说明胶体球上的乙烯基在空气中且退火温度达到 140 ℃时开始逐渐氧化.同时,OH 伸缩振动谱带大大增强,说明一些 OH 基团连接到了 VFSS-CPCs 上.

图 10-55(c)是 280 ℃下 VFSS-CPCs 的 FT-IR 谱.在 Si—O—Si 反对称伸缩振动谱带上仅仅能看到一个峰(1074 cm^{-1}).与 140 ℃退火温度下的胶体球相比,反对称伸缩振动谱带的劈裂现象几乎消失,说明氧化反应在进一步进行,O 原子取代 C 原子与 Si 相连,逐步恢复了原来 Si—O—Si 结构的对称性.

图 10-55(d)是 440 ℃下 VFSS-CPCs 的 FT-IR 谱.1102 cm^{-1} 和 817 cm^{-1} 分别对应的是 Si—O—Si 结构的反对称和对称伸缩振动谱带.图 10-55(d)与图 10-54(a)的纯 SiO_2 的 FT-IR 谱差别不大,说明整个氧化反应基本完成,但需要指出的是,由于高退火温度,OH 伸缩振动谱带比纯 SiO_2 的对应谱带弱.

上述关于不同退火温度下 VFSS-CPCs 的 FT-IR 谱提供了很多有用信息.第一,在空气中,当退火温度低于 120 ℃时,VFSS-CPCs 稳定;当退火温度大于 140 ℃时,VFSS-CPCs 开始氧化.因此,在 T_1 退火温度区间(60～120 ℃),光子禁带的衰减强度和 VFSS-CPCs 的质量可以得到改善,且保证胶体球表面的乙烯基不发生氧化.第二,随着退火温度的升高,氧化反应继续进行,直到退火温度达到 440 ℃.因此,在 T_2 退火温度区间内(120～440 ℃),光子禁带位置向短波方向移动.第三,T_3 退火温度区间(440～600 ℃)的 FT-IR 谱各个特征峰相同,因此光子禁带的位置和衰减强度变化不明显.

4. 胶体球的热重分析曲线

胶体球的热重分析曲线也可以在一定程度上说明胶体球光子晶体的性质.图 10-56(a)和(b)分别是纯 SiO_2 胶体球和 VFSS-CPCs 的热重分析曲线.

对于纯 SiO_2 胶体球,失重曲线可以大致分为两个部分[参见图 10-56(a)].在第一部分(i: 20～160 ℃)与胶体球表面吸附水的解析有关.由于在这个温度区间内很多吸附水的挥发,导致胶体球重量明显减小,同时伴有吸热热流峰.第二部分(ii: 160～800 ℃)对应的失重及热流峰不明显.

对于 VFSS-CPCs,整个热重分析过程大致分为 3 个阶段[参见图 10-56(b)].在第一阶段(Ⅰ: 20～160 ℃)胶体球重量几乎不变,且伴随很小的吸热流,表明 VFSS-CPCs 没有明显的物理或化学变化.因为 VFSS-CPCs 含有较少的吸附水,在加热温度低于 160 ℃时重量几乎没有变化.第二阶段(Ⅱ: 160～450 ℃)刚开始时

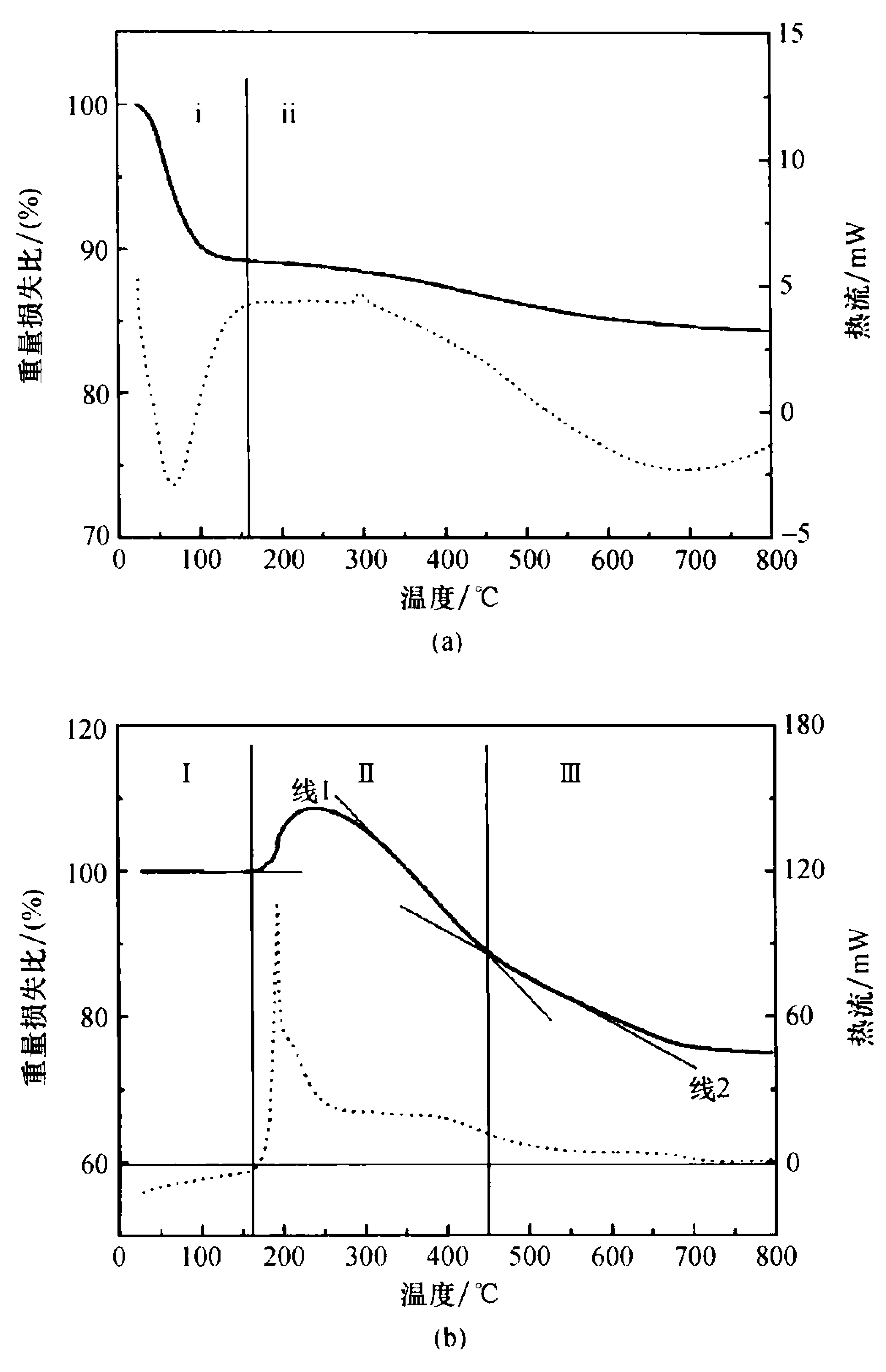


图 10-56 胶体球光子晶体的热重分析曲线

(实线代表相对重量损失曲线,虚线代表热流曲线)

(a) SiO_2-CPCs;(b) VFSS-CPCs

胶体球重量增加,同时在热流曲线中伴有一个很强的放热峰,说明胶体球表面的乙烯基被氧化;随着加热温度增加,胶体球重量开始减小,同时伴有放热热流,说明氧化继续进行[参见图 10-56(b)的线 1]. 在第三阶段(Ⅲ:450～800 ℃)胶体球重量继续减小[参见图 10-56(b)的线 2]并伴有很弱的放热热流;当加热温度超过 700 ℃时,重量不变,且没有热流,说明氧化反应已发生完全,胶体球表面的有机基团被去除.

热重分析曲线可以让我们对退火后乙烯基 SiO_2 胶体晶体表现出来的光学性质有更深刻的了解：胶体晶体的热退火区间 T_1(60～120 ℃)，T_2(120～440 ℃)和 T_3(440～600 ℃)分别对应于热重分析中的三个阶段Ⅰ(20～160 ℃)，Ⅱ(160～450 ℃)和Ⅲ(450～600 ℃). 由于对胶体球光子晶体退火时保持恒温 5 h，而热重分析时温度是连续升高的，没有恒温过程，所以这两种加热条件下划分的温度区间有所差别，热退火过程中胶体球的变化比热重分析相对提前一些.

Ⅰ阶段时没有任何物理或化学变化，因此光子禁带位置不变；Ⅱ阶段时氧化反应发生，有机基团逐渐去除，胶体晶体会出现裂痕，并且光子禁带位置向短波长方向移动；Ⅲ阶段时氧化反应已发生完全，因此光子禁带位置和衰减强度变化不明显.

参 考 文 献

[1] Yablonovitch E. Phys. Rev. Lett.，1987，58：2059

[2] John S. Phys. Rev. Lett.，1987，58：2486

[3] Huang J Y，Wang X D，Wang Z L. Nano Lett.，2006，6：2325

[4] Joannopoulos J D，Johnson S G，Meade R D. Photonic crystals：molding the flow of light. second ed. Princeton：Princeton University Press，2008

[5] Puzzo D P，Bonifacio L D，Ozin G A，et al. J. Mater. Chem.，2009，19：3500

[6] Nam H J，Jung D-Y，Choi H，et al. Langmuir，2006，22：7358

[7] Xie R G，Liu X Y. J. Am. Chem. Soc.，2009，131：4976

[8] Byeon K-J，Hwang S-Y，Lee H. Appl. Phys. Lett.，2007，91：091106

[9] Venkatesh S，Jiang P. Langmuir，2007，23：8231

[10] Gasser U. J. Phys.：Condensed Matter，2009，21：203101

[11] Joannopoulos J D，Villeneuve P R，Fan S. Solid State Comm.，1997，102：165

[12] Ho K M，Chan C T，Soukoulis C M. Phys. Rev. Lett.，1990，65：3152

[13] Fan S. Phys. Rev. Lett.，1997，78(17)：3294

[14] Nelson R L，Haus J W. Appl. Phys. Lett.，2003，83(6)：1089

[15] Baumberg J J，Perney N M B，Parker G J，et al. Appl. Phys. Lett.，2004，85：354

[16] Altug H，Vučković J. Opt. Express，2005，13：8819

[17] Painter O，Lee R K，Kim I，et al. Science，1999，284：1819

[18] Park H G，Kim S H，Lee H，et al. Science，2004，305：1444

[19] Wu X，Yamilov A，Cao H，et al. Appl. Phys. Lett.，2004，85：3657

[20] Furumi S，Fudouzi H，Sakka Y，et al. Adv. Mater.，2007，19：2067

[21] Jin F，Li C-F，Duan X-M，et al. Appl. Phys. Lett.，2006，89：241101

[22] Kim S-H，Kim S-H，Yang S-M，et al. Chem. Mater.，2009，21：4993

[23] Furumi S，Fudouzi H，Miyazaki H T，et al. Adv. Mater.，2007，19(16)：2067

[24] Scalora M, Dowling J P, Bloemer M J, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 1368
[25] Soljacic M, Lidorikis E, Hau L V, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 171101
[26] Tanabe T, Notomi M, Kuramochi E, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 151112
[27] Kim M K, Hwang I K, Lee Y H, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 161118
[28] Yang X D, Husko C, Kwong D L, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 051113
[29] Hu X, Jiang P, Gong Q, et al. Nature: Photonics, 2008, 2: 185
[30] Knight J C, Birks T A, Atkin D M, et al. Opt. Lett., 1996, 21: 1547
[31] Knight J C, Broeng J, Birks T A, et al. Science, 1998, 282: 1476
[32] Cregan R F, Mangan B J, Allan D C, et al. Science, 1999, 285: 1537
[33] Saitoh K, Mortensen N A, Koshiba M. Opt. Express, 2004, 12: 394
[34] Broeng J, Mogilevstev D, Bjarklev A, et al. Opt. Fiber Tech., 1999, 5: 305
[35] Fan S, Pierre R, Schubert E F, et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 3294
[36] Zhou W D, Sabarinathan J, Pang S W, et al. IEEE: J. Quant. Electr., 2001, 37: 1153
[37] Zelsmann M, Picard E, Letartre X, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 2542
[38] Byeon K J, Hwang S Y, Lee H. Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 091106
[39] Suh W, Fan S. Opt. Lett., 2003, 28: 1763
[40] Drysdale T D, Blaikie R J, Cumming D R S. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 5362
[41] Němec H, Duvillaret L, Rauly D, et al. J. Appl. Phys., 2004, 96: 4072
[42] Gupta S, Tuttle G, Ho K M, et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 71: 2412
[43] Takano H, Akahane Y, Noda S, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 84: 2226
[44] Hu X, Gong Q, Zhang D, et al. Appl. Phys. B, 2005, 81: 779
[45] Hu X, Gong Q, Zhang D, et al. Opt. Comm., 2005, 253: 138
[46] Vlasov Y A, Boyle M O, McNab S J, et al. Nature, 2005, 438: 65
[47] Berrier A, Mulot M, Anand S, et al. Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 073902
[48] Xiao D, Johnson H T. Opt. Lett., 2008, 33: 860
[49] Sharma A C, Jana T, Asher S A, et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 2971
[50] Nakayama D, Takeoka Y, Kataoka K, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42: 4197
[51] Saito H, Takeoka Y, Watanabe M. Chem. Comm., 2003, 17: 2126
[52] Li M Z, He F, Zhu D, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47: 7258
[53] Yablonovitch E, Gmitter T J, Leung K M. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 2295
[54] Ho M, Chan C T, Sigalas M, et al. Solid State Comm., 1994, 89: 413
[55] Lin S Y, Fleming J G, Bur J, et al. Nature, 1998, 394: 251
[56] Noda S, Tomoda K, Chutinan A, et al. Science, 2000, 289: 604
[57] Lee J H, Kim C H, Constant K, et al. Adv. Mater., 2005, 17: 2481
[58] Lee J H, Kim Y S, Ho K M, et al. Adv. Mater., 2007, 19: 791
[59] Johnson S G, Joannopoulos J D. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 3490
[60] Khang D Y, Yoon H, Lee H H. Adv. Mater., 2001, 13: 749
[61] Cumpston B H, Ananthavel S P, Perry J W, et al. Nature, 1999, 398: 51

[62] Kaneko K, Sun H B, Kawata S, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 1426
[63] Lee W, Pruzinsky S A, Braun P V. Adv. Mater., 2002, 14: 271
[64] Jun Y H, Leatherdale C A, Norris D J. Adv. Mater., 2005, 17: 1908
[65] Shoji S, Kawata S. Appl. Phys. Lett., 2000, 76: 2668
[66] Miklyaev Y V, Meisel D C, Wegener M, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 82: 1284
[67] Zhong Y C, Zhu S A, Chen Y L, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 061103
[68] Salvarezza R C, Vázquez L, Meseguer F, et al. Phys. Rev. Lett., 1990, 77: 4572
[69] Pusey P N, van Megen W. Nature, 1986, 320: 340
[70] Davis K E, Russel W B, Glantschnig W J. Science, 1989, 245: 507
[71] Mayoral R, Requena J, Blanco A, et al. Adv. Mater., 1997, 9: 257
[72] Blaaderen A V, Ruel R, Wiltzius P. Nature, 1997, 385: 321
[73] Wijnhoven J E G J, Vos W L. Science, 1998, 281: 802
[74] Vickreva O, Kalinina O, Kumacheva E. Adv. Mater., 2000, 12: 110
[75] Park S H, Qin D, Xia Y. Adv. Mater., 1998, 10: 1028
[76] Gates B, Xia Y. Adv. Mater., 2000, 12: 1329
[77] Lu Y, Yin Y, Xia Y. Langmuir, 2001, 17: 6344
[78] Mayers B T, Gates B, Xia Y. Adv. Mater., 2000, 12: 1629
[79] Denkov N D, Velev O D, Nagayama K, et al. Nature, 1993, 361: 26
[80] Jiang P, Bertone J F, Colvin V L, et al. Chem. Mater., 1999, 11: 2132
[81] Gu Z Z, Fujishima A, Sato O. Chem. Mater., 2001, 14: 760
[82] Yang S M, Míguez H, Ozin G A. Adv. Funct. Mater., 2002, 12: 425
[83] Vlasov Y A, Bo X Z, Norris J. Nature, 2001, 414: 289
[84] Wong S, Kitaev V, Ozin G A. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 15589
[85] Kim M H, Im S H, Park O O. Adv. Funct. Mater., 2005, 15: 1329
[86] Park S H; Xia Y. Adv. Mater., 1998, 10: 1045
[87] Wang W, Gu B H, Liang L Y, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(15): 3400
[88] Holgado M, Santamaria F G, Blanco A. Langmuir, 1999, 15(14): 4701
[89] Rogach A L, Kotov N A, Koktysh D S. Chem. Mater., 2000, 12(9): 2721
[90] Míguez H, Chomski E, van Driel H M, et al. Adv. Mater., 2001, 13: 1634
[91] Blanco A, Chomski E, van Driel H M, et al. Nature, 2000, 405: 437
[92] King J S, Graugnard E, Summers C J, et al. Adv. Mater., 2006, 18: 1561
[93] Sechrist Z A, Schwartz B T, George S M, et al. Chem. Mater., 2006, 18: 3562
[94] Graugnard E, Chawla V, Summers C J, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 211102
[95] Braun P V, Wiltzius P. Nature, 1999, 402: 603
[96] Braun P V, Wiltzius P. Adv. Mater., 2001, 13: 482
[97] Blanford C F, Yan H, Stein A. et al. Adv. Mater., 2001, 13: 401
[98] Han S, Briseno A L, Zhou F, et al. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 6465
[99] Deng T S, Zhang Q F, Wu J L, et al. J. Colloid Interface Sci., 2009, 329: 292

[100] Mullin J W. Crystallization. third ed.. Oxford: Oxford Univ. Press,1997
[101] Spanhel L,Anderson M A. J. Am. Chem. Soc. ,1991,113: 2826
[102] Rao K S,Hami K E,Makino K,et al. J. Colloid Interface Sci. ,2005,289: 125
[103] Goodwin J W. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers: An Introduction. West Sussex: John Wiley & Sons,2004
[104] Costa C A R,Leite C A P,Galembeck F. J. Phys. Chem. B,2003,107: 4747
[105] Yan Q,Zhou Z,Zhao X S. Langmuir,2005,21: 3158
[106] Deng T S,Zhang J Y,Wu J L,et al. Colloids Surf. A,2010,356: 104
[107] Woodcock L V. Nature,1997,385: 141
[108] Bruce A D,Wilding N B,Ackland G J. Phys. Rev. Lett. ,1997,79: 3002
[109] Míguez H,López C,Mifsud A,et al. Appl. Phys. Lett. ,1997,71: 1148
[110] Richel A,Johnson N P,McComb D W. Appl. Phys. Lett. ,2000,76: 1816
[111] Ye Y H,LeBlanc F,Truong V V,et al. Appl. Phys. Lett. ,2001,78: 52
[112] Dux C,Versmold H. Phys. Rev. Lett. ,1997,78: 1811
[113] 王全,张琦锋,吴锦雷等. 物理化学学报,2007,23(11): 1667
[114] Hohz J H,Asher S A. Nature,1997,389: 829
[115] Kamenjicki M,Lednev I K,Asher S A. J. Phys. Chem. B,2004,108: 12637
[116] Kamenjicki M,Asher S A. Macromolecules,2004,37: 8293
[117] Gu Z Z,Hayam S,Sato O,et al. J. Am. Chem. Soc. ,2000,122: 10730
[118] Gu Z Z,Iyoda T,Sato O,et al. Adv. Mater. ,2001,13: 1295
[119] Kubo S,Gu Z Z,Fujishima A,et al. J. Am. Chem. Soc. ,2002,124: 10950
[120] Shimoda Y,Ozaki M,Yoshino K. Appl. Phys. Lett. ,2001,79: 3627
[121] Ozaki M,Shimoda Y,Yoshino K. Adv. Mater. ,2002,14: 514
[122] Xu X,Friedman G,Asher S A,et al. Adv. Mater. ,2001,13: 1681
[123] Xu X,Majetich S A,Asher S A. J. Am. Chem. Soc. ,2002,124: 13864
[124] Ge J,Hu Y,Yin Y,et al. Langmuir,2008,24: 3671
[125] Ge J,Yin Y. Adv. Mater. ,2008,20: 3485
[126] Ge J,He L,Yin Y,et al. J. Am. Chem. Soc. ,2009,131: 3484
[127] Ge J,Lee H,Yin Y,et al. J. Am. Chem. Soc. ,2009,131: 15687
[128] Gajiev G M,Kurdyukov D A,Travnikov V V. Nanotechnology,2006,17: 5349
[129] Ma X,Li B,Chaudhari B S. Appl. Surf. Sci. ,2007,253: 3933
[130] Li J,Xue L,Han Y,et al. Colloid Polym. Sci. ,2007,285: 1037
[131] Debord J D,Lyon L A. J. Phys. Chem. B,2000,104: 6327
[132] Fleischhaker F,Arsenault A C,Ozin G A,et al. J. Am. Chem. Soc. ,2005,127: 9318
[133] Kubo S,Gu Z Z,Sato O,et al. Chem. Mater. ,2005,17: 2298
[134] Ueno K,Matsubara K,Takeoka Y,et al. Adv. Mater. ,2007,19: 2807
[135] Honda M,Seki T,Takeoka Y. Adv. Mater. ,2009,21: 1801
[136] Kubo S,Gu Z Z,Sato O,et al. J. Am. Chem. Soc. ,2004,126: 8314

[137] Dong J, Qian W. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 16823
[138] Ying Y, Xia J, Foulger S H. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 071110
[139] Li J, Huang W H, Han Y, et al. Colloids Surf. A, 2007, 293: 130
[140] Bovero E, van Veggel F C J M. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 15374
[141] Yamada Y, Yamada H, Yano K, et al. Langmuir, 2009, 25: 13599
[142] Maskaly G R, Petruska M A, Klimov V I, et al. Adv. Mater., 2006, 18: 343
[143] García P D, Blanco Á, López C, et al. Adv. Mater., 2006, 18: 2768
[144] Deng T S, Zhang Q F, Wu J L, et al. Opt. Mater., 2010, 32: 946
[145] Deng T S, Zhang Q F, Wu J L, et al. J. Ceramic Soc. Jpn., 2010, 118: 862
[146] Deng T S, Zhang Q F, Wu J L, et al. Mater. Chem. Phys., 2011, 129: 540
[147] Tarhan I I, Watson G H. Phys. Rev. B, 1996, 54: 7593

第十一章　纳米激光功能材料

激光在科学技术、军事以及日常生活中已经发挥了重要作用，例如计算机光驱和影碟机中的激光头都存在激光发射. 激光与普通光的不同在于，激光光波的相位是一致的，是一种相干光. 目前激光的发展方向，从能量上看主要是两个：一是研制超大能量的激光，二是研制超短脉冲宽度的激光；从激光波长来看，主要是向短波长方向发展，如研制蓝紫光激光器；从体积上看，有大型的激光器，也有微型激光器. 纳米激光发射是几年前才兴起的前沿研究课题.

假如电子处于高能态，然后跃迁到低能态，且以辐射形式发出能量，则这个过程可以有两种途径：一种是电子无规则地转变到低能态，称为自发发射；另一种是一个具有能量等于两能级间能量差的光子与处于高能态的电子作用，使电子转到低能态，同时产生第二个光子，这一过程称为受激发射. 受激发射，即用一个光子去激发位于高能级的电子使之放出光子，可以发出波长一致性很好的纯单色光，当单色光具有相干性（即时间相干性和空间相干性）且在谐振腔中得到放大时，该受激发射产生的光就是激光.

能发出激光的材料应具有良好的物理化学性能，即要求热膨胀系数小、弹性模量大、热导率高、光照稳定性好和化学稳定性好. 激光器件按其工作物质的形态可以分为气体激光器、固体激光器、半导体激光器、染料激光器和自由电子激光器等.

红宝石激光晶体（Al_2O_3：Cr^{3+}）是世界上第一台固体激光器的工作物质，它是由刚玉单晶（α-Al_2O_3）为基质，掺入 Cr^{3+} 激活离子所组成的. α-Al_2O_3 为六方晶系，Cr 原子的外层电子为 $3d^5 4s^1$. 将 Cr 原子掺杂至 Al_2O_3 晶格中，Cr 原子失去三个电子，只剩下 $3d^2 4s^1$ 三个外层电子，成为 Cr^{3+}. 从激光器对工作物质的物化性能和光谱性能要求来看，红宝石是一种较为理想的材料，其工作原理如图 11-1 所示[1]. 红宝石晶体物化性能很好，材料坚硬、稳定，导热性好，抗破坏能力高，对泵浦光的吸收特性也好，可在室温条件下获得波长为 690 nm 的激光. 红宝石的激光发射波长为红光，这一波长的光，不但为人眼可见，而且对于绝大多数的光敏材料和光电探测元件来说，都易于进行探测和定量测量，因此，红宝石激光器在激光器基础研究、强光（非线性）光学研究、激光光谱学研究、激光照相和全息技术、激光雷达与测距技术等方面都有广泛的应用. 这种激光器的主要缺点是红宝石晶体属三能级结构，产生激光的能量阈值较高.

钕钇铝石榴石激光晶体（YAG：Nd^{3+}）的激光工作物质以 $Y_3Al_5O_{12}$ 作为基质，Nd^{3+} 作为激光离子. 钇铝石榴石（YAG）属立方晶系，具有良好的力学、热学和光学

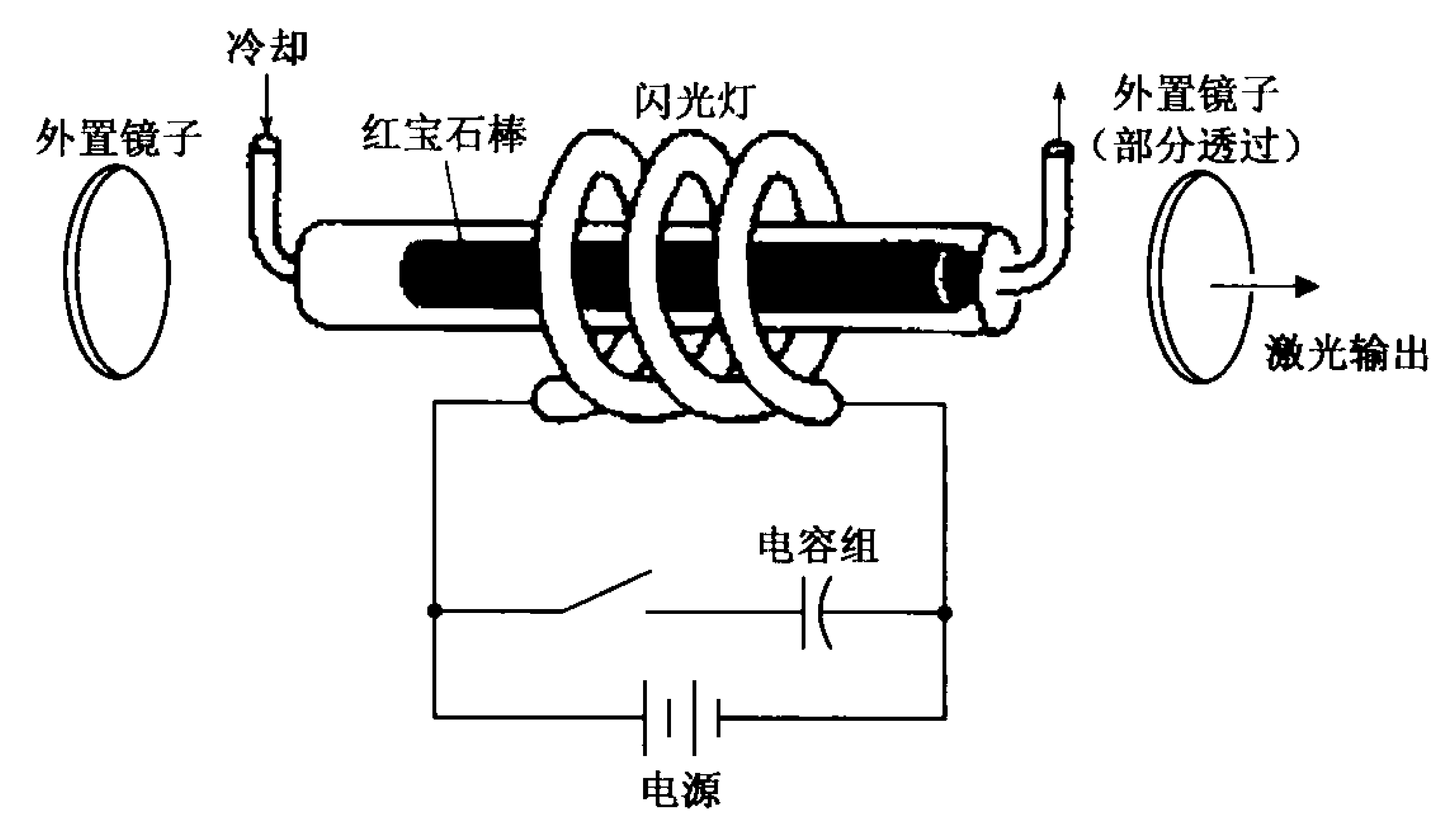


图 11-1 红宝石激光器的工作原理

性能. YAG:Nd^{3+} 激光跃迁能级属于四能级系统，与红宝石相比，YAG:Nd^{3+} 晶体的荧光寿命较短，荧光谱线较窄，工作粒子在激光跃迁到的高能级上不易得到大量积累，激光储能较低；当它以脉冲方式运转时，输出激光脉冲的能量和峰值功率都受到限制，所以 YAG:Nd^{3+} 器件一般不用做单次脉冲运转. 但由于其激发能量阈值比红宝石的低，增益系数比红宝石的大，适合于重复脉冲输出运转，重复率可高达每秒几百次，每次输出功率达百兆瓦以上. 军用激光测距仪和制导用激光照明器都采用钕钇铝石榴石激光器. 这种激光器能在常温下连续工作，且具有较大的输出功率.

半导体激光器是固体激光器中重要的一类. 这类激光器的特点是体积小、效率高、运行简单、价格便宜. 大部分半导体激光器具有双异质结结构，该结构能减小阈值电流密度，可在室温下连续工作. 双异质结激光器的 p-n 结是用带隙和折射率不同的两种材料在适当的基片上外延生长形成的. 不同种类的材料，如果晶格常数不同，所形成的结(异质结)则易于产生晶格缺陷. 结面的晶格缺陷作为注入载流子的非发光中心而使发光效率下降，器件寿命缩短. 因此，作为双异质结激光器材料，要求采用晶格常数大致相同的两种材料组合，例如在室温下 GaAs 和 AlAs 的晶格常数分别为 0.565 nm 和 0.566 nm，两者仅差 0.17%，这两种材料适合作为双异质结激光器材料. 目前，用于制作半导体激光器的材料很多，有激发出短波的，也有激发出长波的；激发方式可以是电注入式，也可以是电子束激励及光激励等方式.

随着科技的发展，薄膜激光器出现了. 在具有高折射率的薄膜上又沉积一层低折射率的薄膜后，由于在界面上发生全反射，将光波封闭在有限截面的透明介质内，使之成为在波导轴方向传播的光学结构(光波导). 如果用具有增益的活性材料做波导层，在其上再制出谐振腔就可构成薄膜激光器，也称为波导激光器. 其活性层厚度限制在 0.1～0.5 μm，宽度为 1～3 nm，光被封闭在此区域中或附近，相应的

激发电流阈值为 20～100 mA. 光通信中所使用的激光器大部分是半导体薄膜激光器.

原则上讲，凡是可以用来制作异质结的材料都有可能成为半导体激光器的材料，其中研究最多的有：用于可见光波段的Ⅱ-Ⅵ族半导体 CdSSe-CdS 等；用于可见光波段及光通信的 0.8 μm 波段的 GaAlAs-GaAs 系列材料和用于光通信波段的四元化合物 InGaAsP-InP；此外还有 2～10 μm 波段的 InGaAsSb-AlGaAsSb 和 InAsPSb-InAsPSb，以及Ⅳ-Ⅵ族的化合物 PbSnTe-PbSeTe 等.

随着纳米科技的兴起，纳米激光材料的研究成为又一个新的重要课题. 纳米激光器在诸多领域，包括电子通信、信息存储、高结合化学/生物学传感器、近场光学平版印刷、多种显微镜扫描探针，甚至可能在空前的分辨率下完成激光外科手术等方面，都有很强的应用价值.

物体在受到外来能量激励后，部分电子处于激发态能级，这些电子部分经由非辐射复合跃迁回到基态；另一部分经过辐射复合跃迁，对外释放出光子，形成发光. 主要的发光现象有光致发光(photoluminescence，简称 PL)、阴极射线发光 (cathodoluminescence，简称 CL)和电致发光(electroluminescence，简称 EL)，相应地，发光的激发能量分别由激励光、阴极射线和电场能量提供. 而电致发光又分为两种类型：电注入发光(如 p-n 结发光)和场致发光. 研究纳米材料的激光发射，需要从纳米材料的各种激励发光入手，最终获得有应用前景的电致激光发射.

§11.1 ZnO 纳米材料

以 GaAlAs-GaAs，InGaP-GaAsP 和 InGaAlP 等半导体异质结为有源层材料构造的红光半导体激光器较为成熟且已实现商品化，但受到温度、杂质浓度及载流子浓度对带隙的影响，该类型激光器室温下可获得的输出波长最短为 670 nm. 为了获得再短一些波长的激光器，人们随后发展了以 SiC，Ⅲ族元素氮化物(如 AlN，GaN 和 InN)及Ⅱ-Ⅵ族化合物(如 ZnSe 和 ZnS)等半导体材料为激活层的蓝绿光激光器. 近年来，蓝绿光半导体激光器的研究取得了很大进展，室温下获得的最短发射波长已达 417 nm，但在材料制备、器件结构设计、量子效率、颜色纯度等方面仍有许多问题正在深入探讨中.

蓝绿光半导体激光器的研究方兴未艾，随着纳米科技的发展，纳米尺度的短波长纳米激光器材料和器件的研究又被提了出来. 其中，氧化物半导体材料 ZnO 一方面具有较宽的禁带(3.37 eV)和较大的激子束缚能(60 meV)，是一种优良的室温近紫外发光材料；另一方面在纳米结构及制备方法上呈现出多样性和易控性，被认为是一种很有希望用于构造新型短波长纳米激光器的半导体激光材料. 已有文献

报道了有关纳米结构 ZnO 半导体材料(如该种材料构成的无序纳米粒子薄膜和单晶蜂巢状纳米薄膜)的光致近紫外激光发射行为[2~4].

在众多的金属氧化物材料中,ZnO 在紫外波段存在受激发射现象早为人知,1966 年就曾报道过低温下 ZnO 块体材料电子束泵浦的紫外受激发射[5],但随着温度的升高,发射强度迅速降低,不能被应用,这种研究也就停顿了. 1996 年,随着一篇关于 ZnO 纳米粒子微晶结构薄膜在室温下光泵浦紫外受激发射的文章发表[6],这种材料重新引起人们的注意,并迅速成为国际上研究的新热点[7]. 当纳米粒子微晶结构边界的尺寸接近紫外发射峰波长或其整倍数时,纳米粒子微晶自身就成为激光谐振腔,在较低的光泵浦强度下就能实现受激发射.

11.1.1 ZnO 薄膜的制备

ZnO 薄膜的制备技术有很多种方法,常被采用的有磁控溅射法、化学气相沉积法、喷雾热解法、溶胶-凝胶法、激光脉冲沉积法、分子束外延法、原子层外延生长法等.

1. 磁控溅射法

磁控溅射法是利用荷能粒子轰击靶材,使靶材原子或分子被溅射出来并沉积到基底表面形成 ZnO 薄膜. 根据靶材在沉积过程中是否发生化学变化,又可分为普通溅射[8~10]和反应溅射[11,12]. 若靶材是 Zn,沉积过程中 Zn 原子与环境气氛中的 O 原子发生反应生成 ZnO 则是反应溅射;若靶材是 ZnO 陶瓷,沉积过程中无化学变化则为普通溅射法.

磁控溅射法要求较高的真空度(初始压强达 1×10^{-4} Pa,工作压强约为 1×10^{-1} Pa)、合适的溅射功率及基底温度,保护气体一般用高纯的 Ar,反应气体为 O_2. 在反应磁控溅射中,由于 Zn 原子要与 O 原子反应才能形成 ZnO,因此溅射过程中可能会有部分 Zn 原子与 O 原子没有完全反应,薄膜的性能不太理想(尤其是在掺杂 Al 或 Ga 时),不如用 ZnO 陶瓷靶的效果好[10,11].

磁控溅射法的优点是可获得可见光透过率较高及良好电学、光学性能的薄膜[9]. 磁控溅射是一种高能沉积方法,粒子轰击基底或已生长的薄膜表面易造成损伤,因此生长单晶薄膜或本征的低缺陷浓度的 ZnO 半导体有很大的难度.

2. 化学气相沉积法

刘坤等[13]对 ZnO 薄膜的制备技术作了一些评价,简单介绍了磁控溅射法、化学气相沉积法等. 化学气相沉积法(chemical vapour deposition,简称 CVD)是将反应物由气相引入到基底表面发生反应并形成薄膜,是用于 ZnO 薄膜生长的一种非常受重视的研究方法. 根据沉积过程对真空度的要求不同,可分为低压 CVD 与常

压 CVD 方法，低压 CVD 方法又有等离子体增强化学气相沉积法(plasma enhanced chemical vapour deposition，简称 PECVD)、金属有机化学气相沉积法(metal organic chemical vapour deposition，简称 MOCVD)和单一反应源化学气相沉积法(single source chemical vapour deposition，简称 SSCVD)等.

PECVD 法与普通 CVD 法比较，一个很重要的改进就是在反应腔中增加了一对等离子体离化电极，如图 11-2 所示. 这种方法一般用 Zn 的有机源与含氧的稳定化合物气体(如 NO_2，CO_2 或 N_2O)反应沉积，而 Zn 的有机源多采用二甲基锌(DMZ)或二乙基锌(DEZ)[14]. 采用 DEZ 与 CO_2 反应的较多，这是因为这两种化合物的反应比较稳定. 实验中等离子体的产生是至关重要的[15]，因为 CO_2 是相对惰性气体，只有在等离子体作用下才能使 O 原子离化出来，与 DEZ 反应生成 ZnO 沉积到基底表面. 影响薄膜的主要因素是基底温度、反应压强和等离子体电离电压. 基底温度一般在 200～400 ℃之间，反应压强约为 10^2 Pa，电离电压约为 1.8～4.5 kV. 当电压为 3.6 kV 时可生长出 c 轴取向的 ZnO 薄膜，在分析谱图中其半高宽仅为 0.3°左右[16]，比磁控溅射法得到的 1°左右[17]要好得多，且表面有足够的平整度；在 380 nm 的紫外波段和 620 nm 为中心的较宽波段有较强的光致发光强度. 在富氧条件下生长的 ZnO 薄膜有可能出现立方相的 ZnO 晶体[18]，这将导致阴极发光光谱向高能端(即紫外波段)移动.

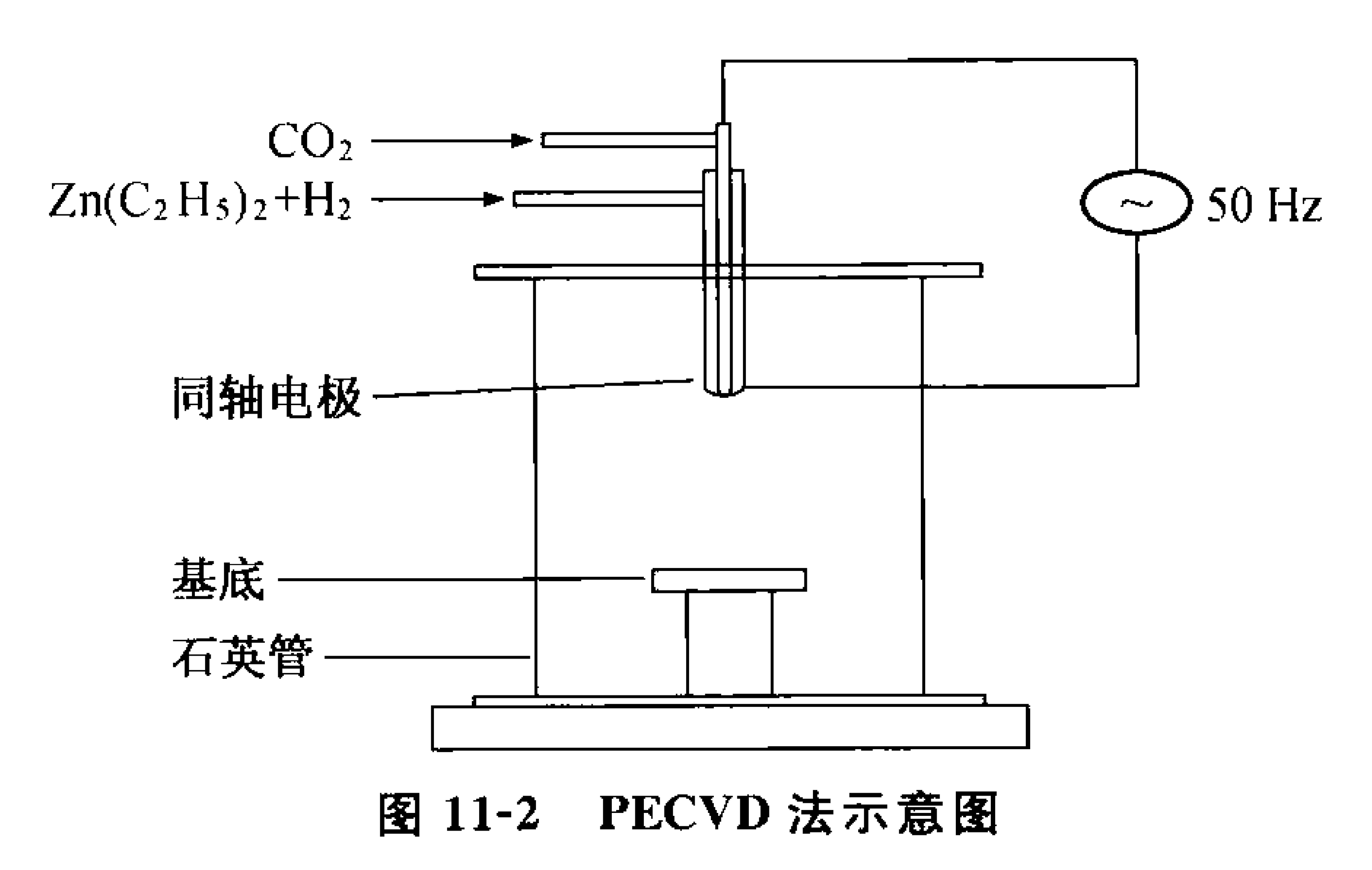


图 11-2 PECVD 法示意图

PECVD 法的优点是生长过程中稳定性较好，但室温下的阴极发光光谱不单一，存在紫外和绿光两个发光带，不利于制作单色发光器件.

MOCVD 法是一种异质外延生长的常用方法. MOCVD 系统的设备简图如图 11-3 所示. 利用 MOCVD 系统可以生长出高质量的 ZnO 薄膜[19～21]，沉积过程中的压强一般为 0.8×10^3～1.3×10^3 Pa. 用 MOCVD 法生长 ZnO 薄膜，常用的 Zn 源是 DMZ，DEZ 或醋酸丙酮基锌[$Zn(C_5H_7O_2)_2$]，而反应气体多用 O_2 或 H_2O-O_2. 用 DMZ 作为 Zn 源时反应比较剧烈，ZnO 膜的生长较快，但难于控制，且生成的膜中碳杂质较多，因此更多地采用 DEZ 作为 Zn 源. 用 MOCVD 法生长 ZnO 薄膜时，

对基底的温度要求较高(约 300～650 ℃),但也有在较低温度下生长的例子[20].

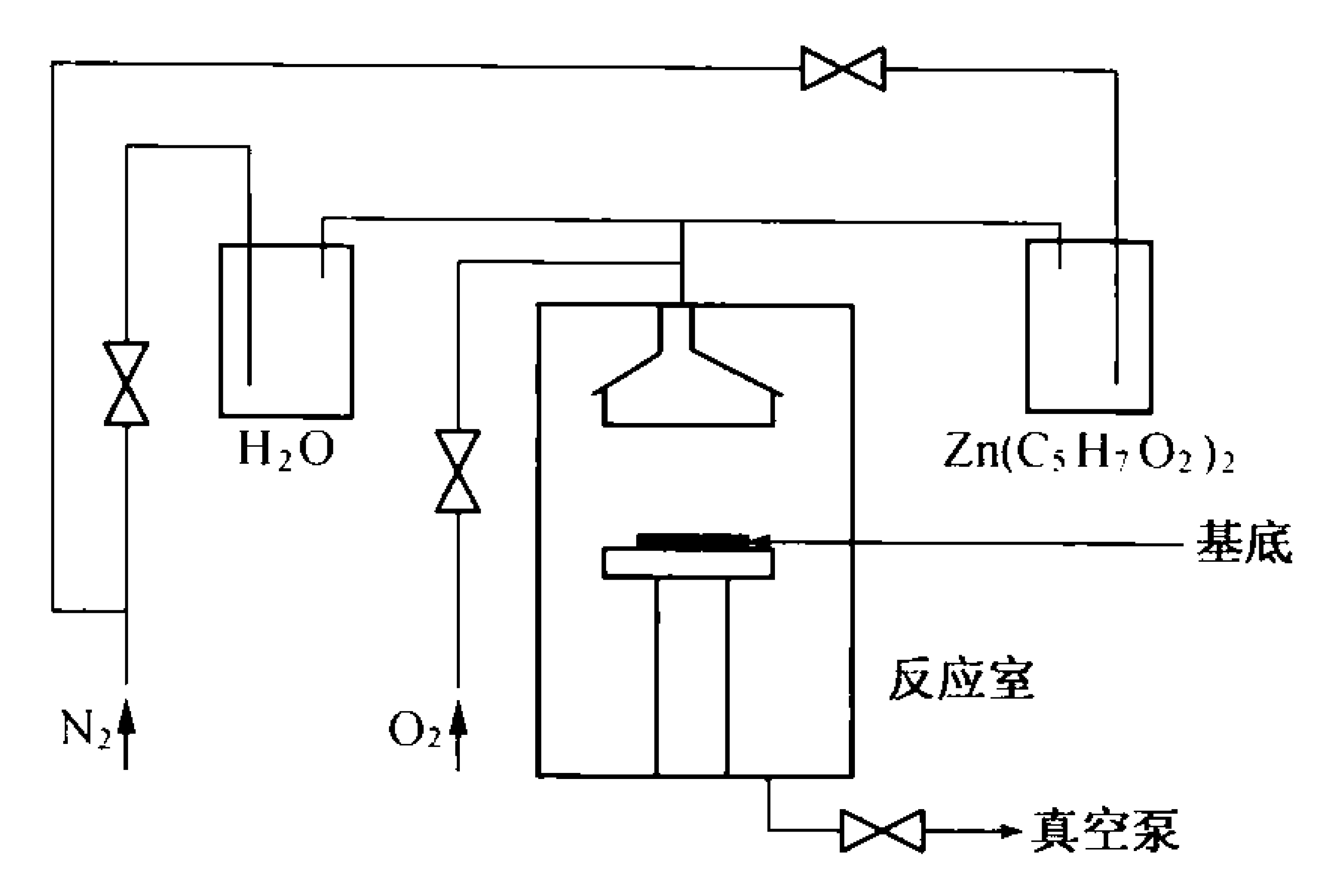


图 11-3 MOCVD 法示意图

用 MOCVD 法制备 ZnO 薄膜时,基底对膜的生长状况有较大的影响,Funakubo 等[19]研究了在多晶 Al_2O_3、金红石(001)面、MgO(100)面、蓝宝石(102)面和(001)面、$SrTiO_3$(100)面和(110)面及非晶氧化硅等基底上生长 ZnO 薄膜的结构,发现基底的温度和结构是影响 ZnO 薄膜结构的主要因素. 随基底温度的升高,ZnO 取向性会变好;基底的不同会使 ZnO 的 c 轴垂直或平行于基底表面,这说明基底结构的影响在 MOCVD 法中是很大的.

MOCVD 法生长的 ZnO 薄膜可用于紫外探测器、声表面波(surface acoustic wave,简称 SAW)等器件. 虽然 MOCVD 系统造价较高,沉积条件要求严格,但生长的薄膜质量好,因此这种方法也得到了广泛的研究和商业应用.

各种 CVD 法有个普遍存在的问题,即由于 Zn 源与 O 原子在未到达基底之前过早接触,反应已经发生,造成腔壁污染,形成的微粒进入 ZnO 薄膜,降低了薄膜的质量. 因此要改善气体输入的位置,并尽可能地限制其进行过早气相反应.

3. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶(Sol-Gel)法是较新的技术,它使氧化物经过液相沉积形成薄膜,若再经热处理可形成晶体薄膜[22,23]. 在溶胶-凝胶法中,溶质、溶剂和稳定剂的选取关系到薄膜的最终质量、成本以及工艺复杂程度. 将二水合醋酸锌作为溶质与同摩尔数的单乙醇胺溶于乙二醇甲醚中配成溶液,然后用浸渍法[24]或旋镀法[25]在基底上形成涂层,并将其在 100～400 ℃的温度下预热,使涂层稳定,重复涂膜形成一定的厚度后,可经过激光照射或常规加热处理形成 ZnO 薄膜. 另外,也有用锌酸钠的水溶液作为溶胶制备 ZnO 薄膜的例子[26].

溶胶-凝胶法与其他的方法相比较更容易形成多孔状纳米晶态 ZnO 薄膜,这种结构易于吸附其他物质,可以很容易地被 Ru 化合物或其他染料修饰、敏化,在光学、电学、化学和太阳能电池中大有发展前途[27]. 所得到的薄膜经 Ru 化合物敏化

后，在功率密度为 81 mW/cm^2 的氙灯照射下得到 21.3 mA/cm^2 的短路光电流和 712 mV 的开路电压，总的光电转换效率可达 9.8%. 另外，溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜还可应用于气敏传感器中[26].

4. 分子束外延法

分子束外延(molecular beam epitaxy，简称 MBE)法的主要优势是对薄膜沉积条件参数的精确控制和实时监控能力. ZnO 薄膜生长的状况可被反射高能电子衍射(reflection high-energy electron diffraction，简称 RHEED)的反馈实时监测. 对 ZnO 的 MBE 生长而言，通常使用 Zn 和 O_2 作为反应源. 高纯 Zn 以蒸发方式引入，而 O_2 则常作为射频等离子源引入以增加活性[28]. 以 H_2O_2 蒸气为氧源的 ZnO 成功制备也曾被报道过[29].

MBE 法于超高真空中进行原子尺度外延，获得薄膜的质量极佳. ZnO 的生长基底一般选用(0001)面蓝宝石[30]. RHEED 可以确定其生长为二维成核后继以三维生长. 在生长前经过氧等离子体曝光基底后，可以保证最初的 ZnO 单分子层定位生长于 Al_2O_3 的氧亚晶格之上，因而减小了晶格失配度. XRD 曲线中，获得的 ZnO 薄膜(0002)面衍射峰宽极小，半高宽仅为 0.005°. 同时其 PL 谱图中激子辐射也非常明显，低温下半高宽仅为 3 meV.

MBE 薄膜性能良好，远胜于传统的薄膜生长方法. 然而因其设备昂贵，技术复杂，成本高昂，虽然对高质量 ZnO 薄膜的研制起到了推动作用，极具潜力，却难以广泛推广.

5. 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积(pulsed laser deposition，简称 PLD)法是近年发展起来的真空物理沉积工艺，其思路是将准分子脉冲激光器所产生的高功率脉冲激光束聚焦作用于靶材表面，使靶材表面产生高温熔蚀，且进一步产生高温高压等离子体向局域膨胀发射，并在基底上沉积而形成薄膜. 与其他工艺相比，该工艺易于准确再现靶材成分，易于在较低温度下原位生长取向一致的织物膜和外延单晶膜，在成膜种类上具有普适性. Verardi 等[31]用激光沉积法在 O_2 气氛下制成 ZnO 薄膜，其可见光透过率大于 80%，禁带宽度 3.2 eV，压电系数 $d=4.5\times10^{-3}$ C · N^{-1}，机电耦合系数 $K_t=0.20$，是良好的具有高度择优取向的压电薄膜.

该工艺主要优点是可对薄膜厚度进行精确控制，缺点是设备昂贵.

11.1.2 ZnO 纳米线的制备

1. ZnO 纳米线的制备

(1) 化学气相沉积法.

在制备 ZnO 薄膜的化学气相沉积法基础上引入载气流，在载气流的输运下使 ZnO 于合适温区的基底处沉积，从而合成纳米线. 化学气相沉积法的纳米线生长机理是气相-液相-固相(vapour-liquid-solid，简称 VLS)机制. 这种方法通过化学反应有效地降低了熔点较高物质的蒸发温度，从而降低了合成工艺的成本.

王中林小组[32,33]以 ZnO 粉末与碳粉为源合成了多种形态的一维 ZnO 纳米材料. 杨培东小组[34,35]利用 ZnO 粉末与石墨粉末于 925 ℃的条件下在 Si 基底上以 Au 为催化剂合成了 ZnO 纳米线. 这种方法源于碳热反应，化学反应如下：

$$ZnO(s) + C(s) \Longrightarrow Zn(g) + CO(g), \tag{11-1}$$

$$ZnO(s) + CO(g) \Longrightarrow Zn(g) + CO_2(g), \tag{11-2}$$

在载气流的协助下，于基底处沉积合成相应的 ZnO 纳米线：

$$2Zn(g) + O_2(g) \Longrightarrow 2ZnO. \tag{11-3}$$

其中(s)表示固相，(g)表示气相.

采用化学气相沉积法合成的 ZnO 纳米线具有良好的结晶质量，产量颇丰，辅以金属催化剂粒子，可以大范围合成 ZnO 纳米线阵列结构；而且通过控制催化剂粒子的大小和密度可以实现纳米线直径和密度的可控生长；此外，根据需要还可以进行多种方式的掺杂. 然而，合成高结晶质量的 ZnO 纳米线所需的基底温度较高；而且当合成 ZnO 纳米线阵列时，需要考虑基底的晶格匹配问题.

(2) 模板法.

模板法是一种广泛应用于制备纳米线材料的方法，它的突出优点在于可以有效地合成纳米线阵列结构，易于实现器件的自组装. 模板法合成一维纳米材料是指利用具有一维纳米孔道的模板，在模板的柱形孔道内合成所需材料，由模板的孔壁来限制合成产物的形状和尺寸. 由于所使用的模板具有孔径均一的孔道和平行的取向，因而合成的一维纳米材料具有均一的直径和一致的取向，对材料本身的物理化学性质没有特殊的要求. 这种方法还可应用于合成多层同轴复合纳米材料.

目前常用于合成 ZnO 纳米线的模板是 AAO(anodic aluminum oxide，简称 AAO)模板，这种模板的特点是：具有高度有序的多孔结构，孔洞垂直于膜面，孔呈规则的六方点阵，孔径均一，孔密度高. 通过调节制备参数，可以得到孔径在 5～200 nm，厚度在 10～200 μm 的模板. AAO 模板能耐 800 ℃的高温，在中性和有机溶剂中稳定. Wang 小组[36,37]利用模板法有效地合成了 ZnO 纳米线(管)阵列. Liu

等[38]利用模板法构建了 ZnO 纳米线的 p-n 结.

利用模板法合成的 ZnO 纳米线可以使纳米线的尺寸、形态、取向得到很好的控制，然而，模板法合成的 ZnO 纳米线多为多晶结构，单根纳米线中含有大量的晶界缺陷，所构建器件的性能与其他方法相比较差. 在合成的过程中，模板孔道容易堵塞，不易形成完整的纳米线结构. 特别是在构建器件的过程中，很难在不损伤 ZnO 纳米线的同时将 AAO 模板去除.

(3) 水热法.

水热法是液相的化学合成方法，采用水热法在基底上合成纳米线(棒)阵列的基本原理是:将含有 Zn 源的化学药品配制成水溶液(实验中多采用硝酸锌作为锌源)，用六亚甲基四胺来调节水溶液的 pH，配制出近中性水溶液作为生长液. 这两种化学试剂在生长液中反应时，反应产物倾向于在浸入溶液的基底上形成 ZnO 晶核. 随后，在适当的水浴温度下，这些晶核作为生长点，按照 ZnO 晶体本身固有的生长惯性，沿 c 轴晶向生长. 一些研究小组[39~42]采用水热法成功制备了 ZnO 纳米线、纳米棒.

相对于前几种方法，水热法优点是 ZnO 纳米材料合成于比较低的温度(可低于 90 ℃)，对于基底的要求也相对较低，所需设备小型且价格便宜，合成的 ZnO 纳米线(棒)具有完整的晶体结构，从而可以使 ZnO 纳米线(棒)更广泛地应用于电学、光学器件中. 然而，水热法合成的 ZnO 纳米材料体积较大(极易达到微米数量级)，而且一维 ZnO 纳米线的生长往往伴有直径较粗的纳米棒出现，虽然采用预甩晶核的方式可以改善 ZnO 纳米线(棒)的直径大小、取向性及分布，但与其他几种合成方法相比，阵列的定向性较差，且直径和长度分布均一性也较差.

(4) 脉冲激光沉积法.

近年来，通过采用一些特殊设计的系统，人们将脉冲激光沉积法延伸用于合成 ZnO 纳米线. Czekalla 等[43]与 Cao 等[44]分别利用这种方法实现了自组装 ZnO 纳米线量子阱和掺杂 ZnO 的 p-n 结结构.

利用脉冲激光沉积法合成 ZnO 纳米线的优点是纳米线晶体质量高，缺陷少，易于自组装；然而，它的缺点在于对所需实验设备及条件要求较高.

2. ZnO 纳米线阵列的化学气相沉积制备

张琦锋等[45]研究了 ZnO 纳米线的化学气相沉积制备方法，并得到了很好的阵列结构.

(1) ZnO 纳米线的化学气相沉积制备.

用于生长 ZnO 纳米线的化学气相沉积系统由气源、温度可控的管式高温电炉(控温精度为±5 ℃)和真空系统(真空度优于 1×10^{-3} Pa)等三部分组成，系统结构如图 11-4 所示.

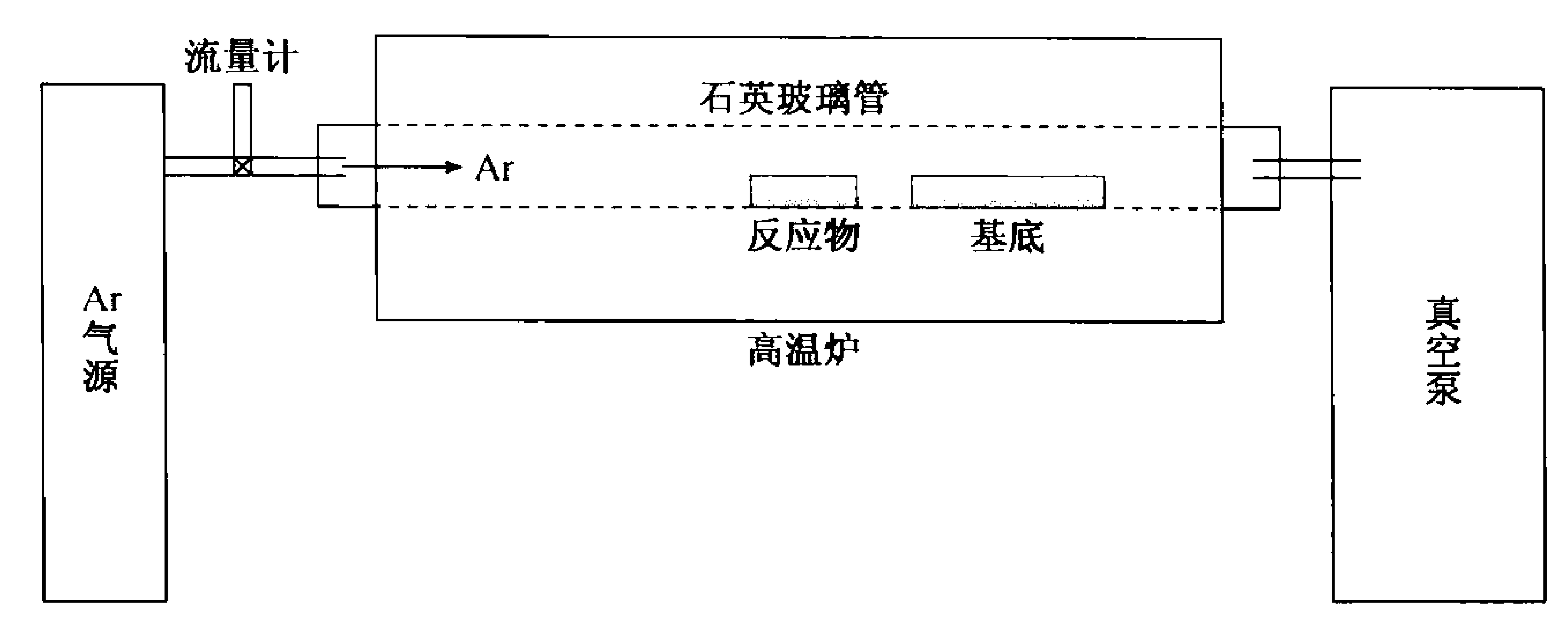


图 11-4 生长 ZnO 纳米线的化学气相沉积系统结构示意图

ZnO 纳米线阵列的制备采用化学气相沉积法加气相转移沉积法，其工艺流程如下：

① 在经超声清洗的硅片或蓝宝石基底表面真空蒸发沉积一层约 20 nm 厚度的 Au 薄膜.

② 将摩尔比为 1∶1 的 ZnO 和石墨粉末混合物放入水平穿过管式高温炉的石英玻璃管中的中心温区处，如图 11-4 中“反应物”所示位置；再将沉积了 Au 薄膜的硅片或蓝宝石基底放入石英管中，与“反应物”相距约 20 cm，如图 11-4 中“基底”所示位置；然后将系统抽真空至 3.0×10^{-1} Pa.

③ 向系统中充入高纯 Ar(纯度 99.99%)或根据实验需要掺入 H_2，流速为 25～30 mL/min，并调节出气端阀门使管内的气压维持在所需的压强：当用硅基底时管内压强为 3×10^4 Pa，当用蓝宝石基底时为 6×10^4 Pa.

④ 以 15 ℃/min 的速度使管内中心温区处的温度升至 920 ℃，并保温 30 min.

⑤ 保温结束后，自然降温至 400 ℃时关闭 Ar 气源，并使系统维持在真空状态下继续降温；至室温后将系统暴露于大气，取出样品.

所得样品在硅片基底上呈现出亮灰色，在蓝宝石基底上呈现出淡白色.

在上述制备过程中，步骤②是为了达到在温度高于 880 ℃时通过碳热还原反应[参见式(11-1)和(11-2)]产生 Zn 蒸气的目的. 另外，图 11-4 中“基底”所示位置处的温度经由热电偶标定：当中心温区的温度达 920 ℃时，该处的温度在 450～550 ℃范围.

(2) ZnO 纳米线的选区生长.

在向硅片基底表面沉积 Au 薄膜的过程中，以 300 目的电镜铜网为掩模，遮挡 Au 在硅片表面除网孔外其他区域的沉积，这样 Au 纳米粒子薄膜就被限制在硅片表面与铜网网孔对应的位置. 将掩模处理过的基底置入气相沉积系统，在其表面生长 ZnO 纳米线，结果如图 11-5 所示. 可以看到，ZnO 纳米线仅在沉积有 Au 纳米粒子薄膜的部位生长. 这一方面显示出 Au 在 ZnO 纳米线生长过程中的重要作用，另

一方面也为 ZnO 纳米线生长在基底表面预设位置的可控性研究提供了思路.

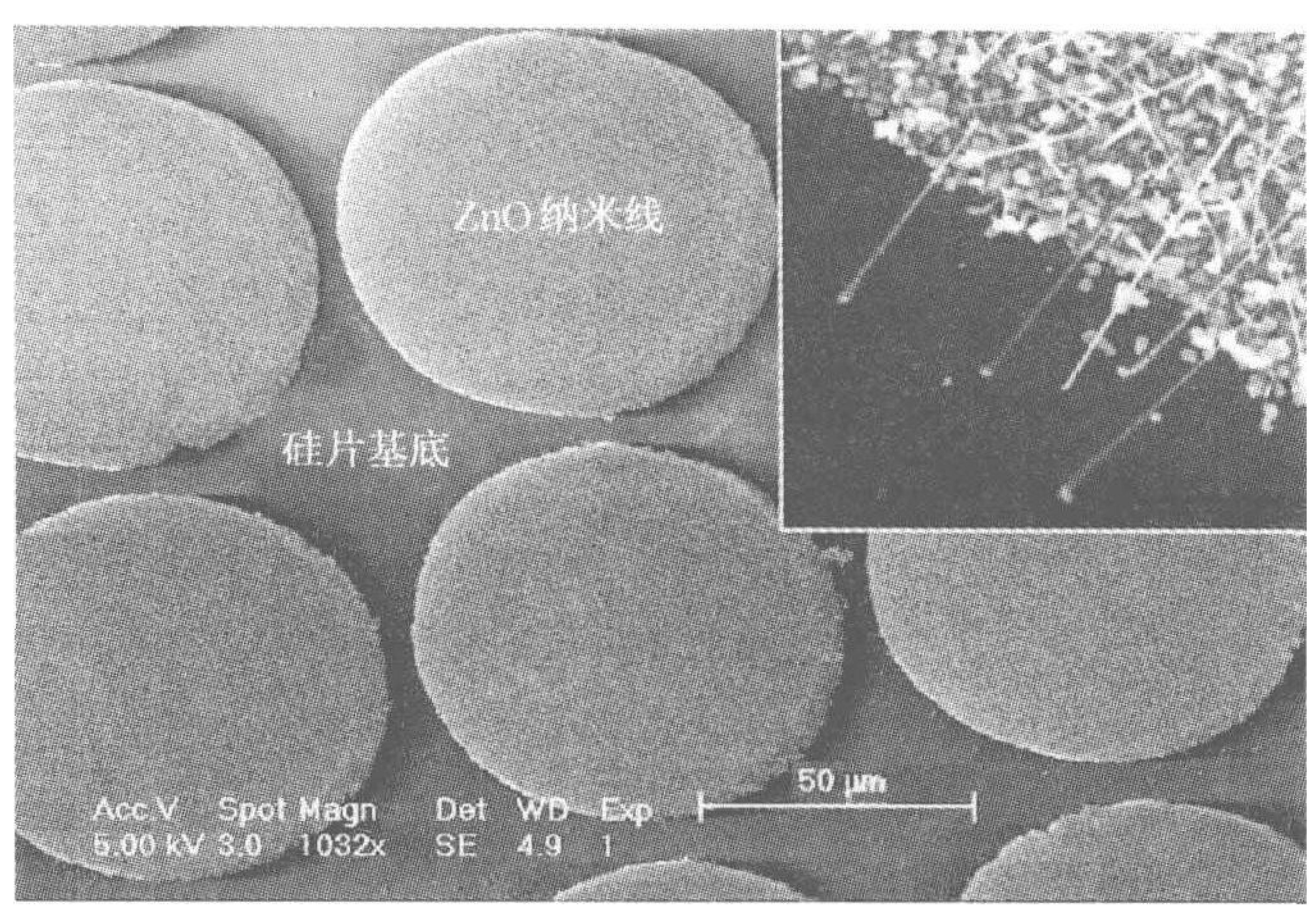
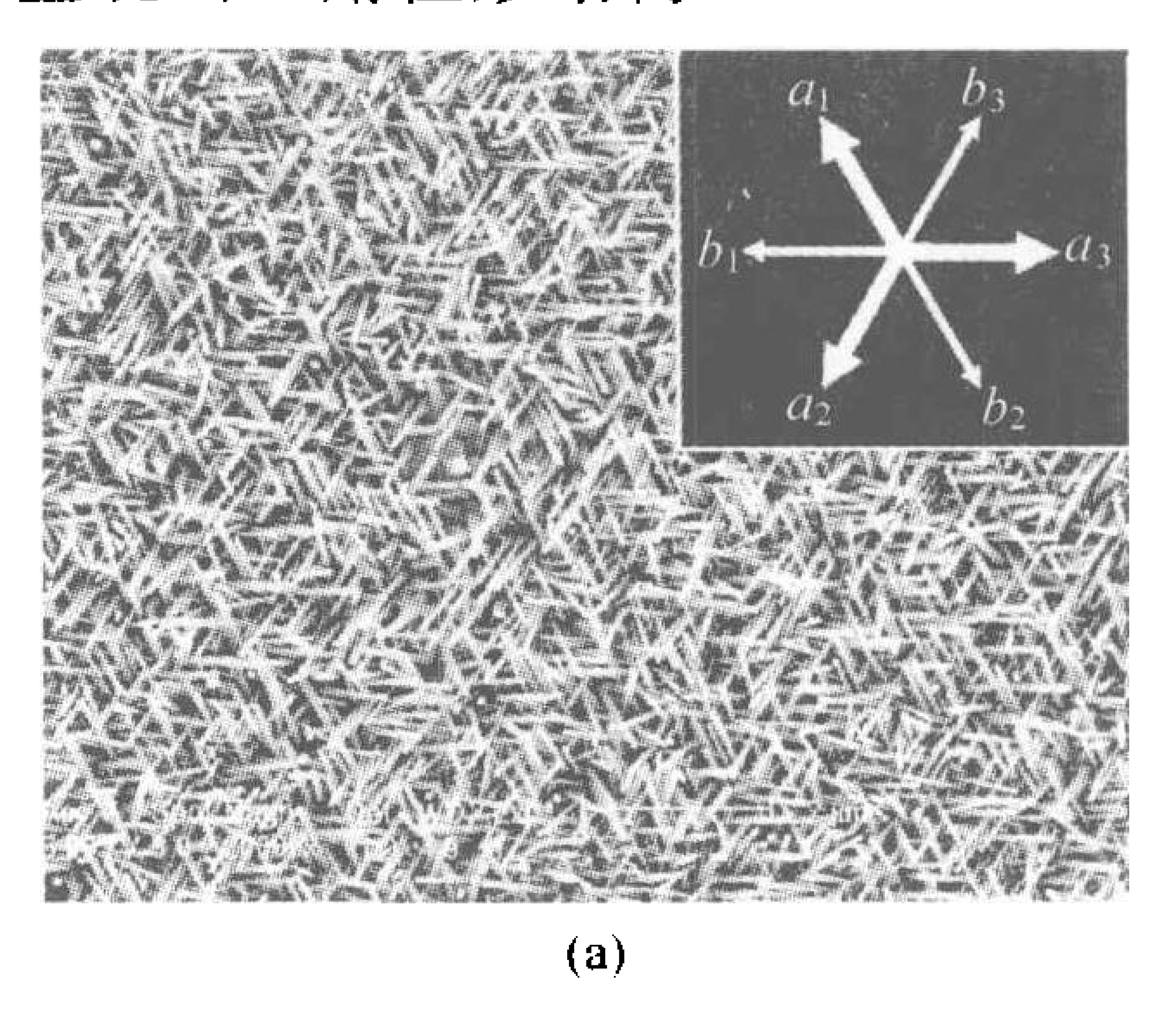


图 11-5 ZnO 纳米线在基底表面的选区生长

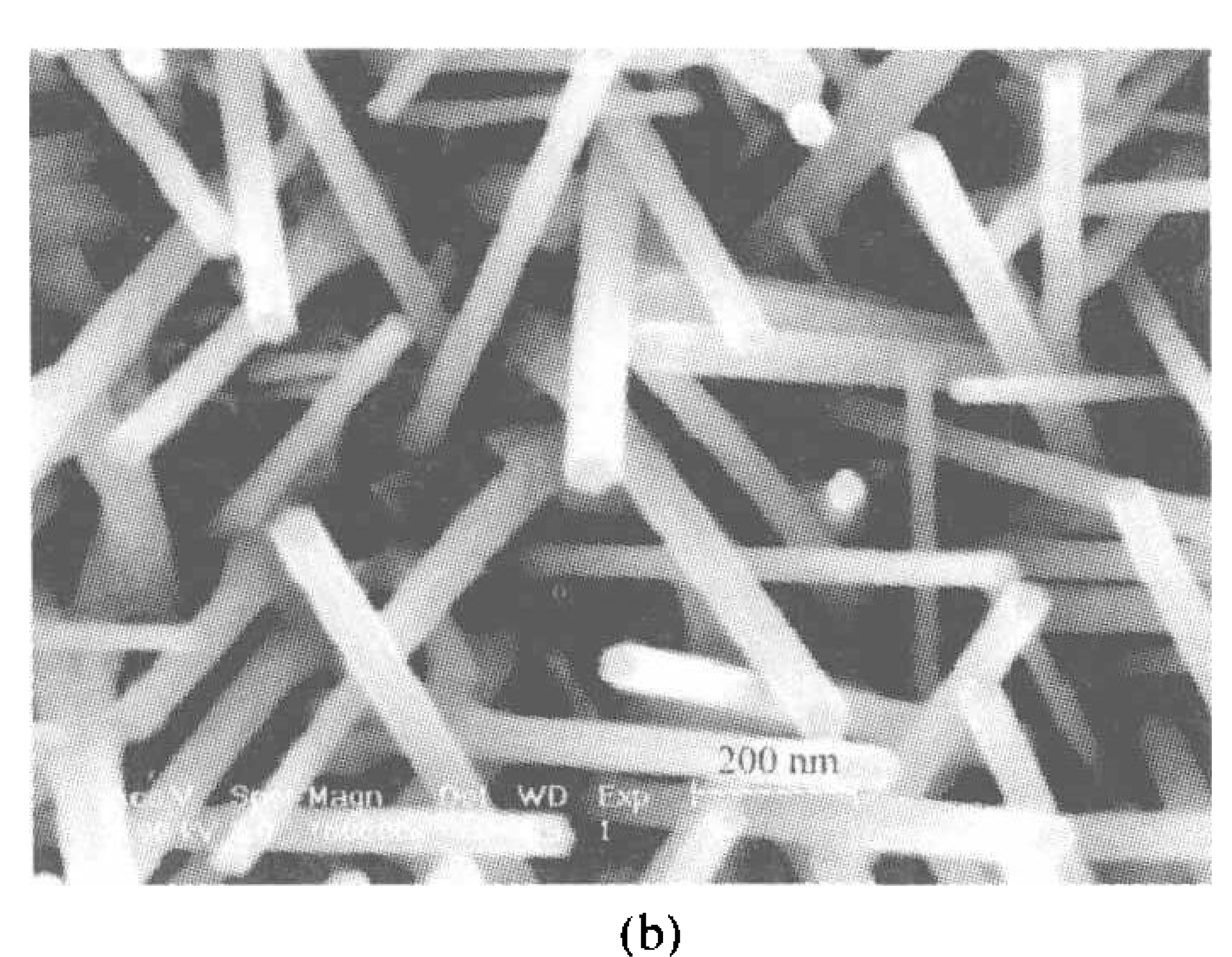
(3) ZnO 纳米线在蓝宝石基底上的生长.

晶体的光学性能与其质量是密切相关的,而基底会对晶体的生长质量产生重要的影响.蓝宝石(α-Al_2O_3)作为基底常用于外延生长高质量单晶 ZnO 薄膜.

选用(100)面的蓝宝石作为基底生长出 ZnO 纳米线,所得样品的扫描电子显微镜(SEM)形貌像如图 11-6 所示.可以看到,ZnO 纳米线在蓝宝石(100)面上的生长呈现出编织状,产生这一现象的原因在于纳米线在空间的生长取向集中在六个方向,其中包括三个主方向 $\boldsymbol{a}_1$,$\boldsymbol{a}_2$,$\boldsymbol{a}_3$ 和三个次方向 $\boldsymbol{b}_1$,$\boldsymbol{b}_2$,$\boldsymbol{b}_3$,相邻主、次方向间的夹角为 60°,如图 11-6(a)插图所示.图 11-6(b)为图 11-6(a)的局部放大,由该图可以看出,ZnO 纳米线的直径主要分布在 60~70 nm,并且纳米线具有完美的结晶状况,呈现出六角柱形结构.



(a)



(b)

图 11-6 ZnO 纳米线在蓝宝石(100)面上的生长

(a) 低放大倍数的 SEM 形貌像;(b) 高放大倍数的 SEM 形貌像

ZnO 纳米线在蓝宝石(100)面上沿有限的几个方向生长的实验结果,一方面说明 ZnO 纳米线在蓝宝石基底表面的生长具有外延特性;另一方面说明 ZnO 纳米线生长初期的成核过程受到了蓝宝石(100)面晶格结构的调制.

选用(110)面的蓝宝石作为基底,可以实现 ZnO 纳米线的取向呈阵列生长,所得结果的 SEM 形貌像如图 11-7 所示.

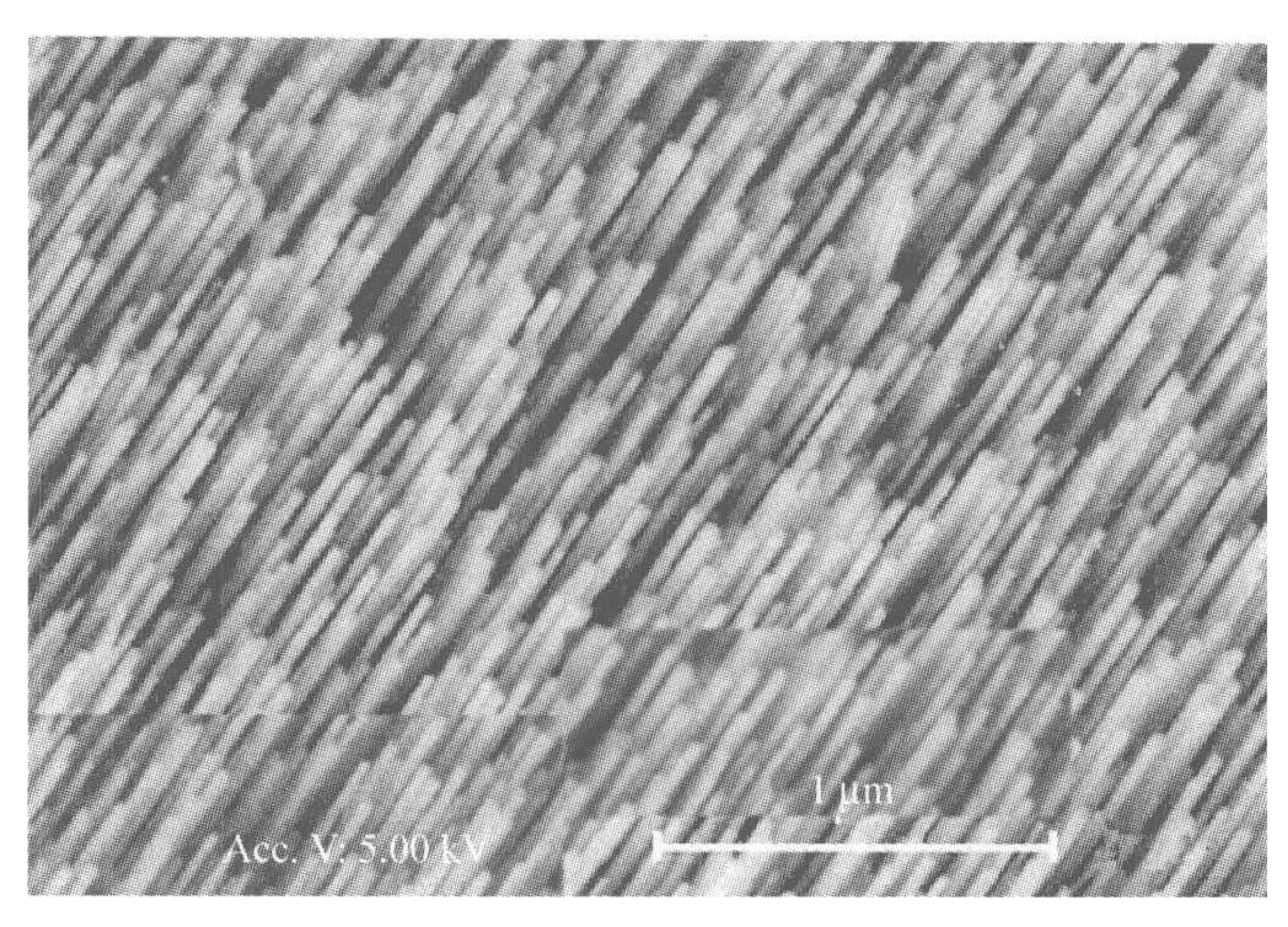


图 11-7　ZnO 纳米线在蓝宝石(110)面上的阵列生长

前面的分析已经指出,ZnO 纳米线的优先生长方向是[001]晶向. 为了理解 ZnO 纳米线在蓝宝石(110)面上的单一取向生长,有必要考察 ZnO (001)面的晶格参数与蓝宝石(110)面的晶格参数是否匹配,以及 ZnO 纳米线在蓝宝石(110)表面是否满足外延生长条件. 根据以下已知条件:α-Al_2O_3 为六方晶系晶体,O^{2-} 作六方紧密堆积,Al^{3+} 填入 2/3 的八面体空隙中,晶格常数为 $a=0.475$ nm,$c=1.299$ nm,可以计算得到 α-Al_2O_3(110)面 O 原子排列的最小单元呈矩形,两个边长分别为 0.824 nm 和 1.299 nm. 而 ZnO 是六方纤锌矿结构,O^{2-} 作六方紧密堆积,Zn^{2+} 填入 1/2 的四面体空隙中,晶格常数为 $a=0.324$ nm,$c=0.519$ nm,其(001)面的 O 原子呈六角形周期排布,边长为 0.324 nm. 可见,ZnO(001)面的晶格常数和蓝宝石(110)面的晶格常数相差很大,ZnO 纳米线在蓝宝石(110)表面的外延生长并非产生于传统意义上的晶格匹配. 目前,对于 ZnO 纳米线和薄膜能够在蓝宝石(110)表面外延生长这样一个实验事实的理论解释,被大家认同的观点是 Fons 等[46]提出的"单轴锁定的外延生长"模型. 该模型认为,α-Al_2O_3 的(110)面具有很强的沿单一方向的各向异性,α-Al_2O_3 的 c 轴长度(1.299 nm)正好是 ZnO 的 a 轴长度(0.324 nm)的整数倍(4 倍),在这一条件满足的情况下,ZnO 的(001)面和 α-Al_2O_3 的(110)面之间就能够实现异质外延生长.

(4) ZnO 纳米线形成过程中氧的来源.

ZnO 纳米线形成过程中，适量的氧对于 ZnO 纳米线的形成至关重要. 氧的量不足，将会导致自合金液滴中析出的 Zn 因不能及时被氧化而被再蒸发；氧的含量过大，则会与气氛中的 Zn 发生反应而抑制 ZnO 纳米线的生长.

人们习惯地认为，构成纳米线的 ZnO 是合金液滴中析出的 Zn 与系统中残留的 O_2 发生氧化反应形成的，如式(11-1)～(11-3)所表达. 但是，虽然设备中心区温度达 920 ℃，而“基底”区域温度低于此温度，为 450～550 ℃，在此温度范围 Zn 与 O_2 是难以直接发生反应形成 ZnO 的；而对于 O_2 分子，其结合能高达 5.16 eV，在气相沉积法制备 ZnO 纳米线时所使用的温度(920 ℃)下分解出 O 原子也是困难的. 由于 H_2O 分子的结合能要比 O_2 分子的结合能小得多，一种较为合理的解释[47]是 ZnO 纳米线形成过程中的氧来自于系统中残留的 H_2O 分子在高温下的分解. 另外，H_2O 与 Zn 在 400 ℃以上的直接反应($Zn+H_2O \longrightarrow ZnO+H_2$)要较 O_2 与 Zn 的反应剧烈得多，这也在一定程度上促成了 ZnO 的形成. 支持 ZnO 纳米线形成过程中的氧来自于 H_2O 这一观点的原因是因为在实验过程中发现 ZnO 纳米线生长与否以及生长状况的好坏都对环境湿度相当地敏感.

为了确切地验证 ZnO 纳米线形成过程中氧的来源，可以分别向系统中掺入 O_2 或 H_2 以观察其对纳米线生长影响. 结果显示，相对较大量的 O_2 的引入会使 ZnO 纳米线的产量减小甚至停止生长，原因在于 O_2 与气氛中的 Zn 在高温环境下先行发生了反应，而微量 O_2 的引入则对 ZnO 纳米线的生长没有明显的影响. 相对较大量的 H_2 的引入同样会使 ZnO 纳米线的生长状况变坏，原因是 H_2 在高温下与作为反应物的 ZnO 粉末剧烈反应，大量 Zn 蒸气的迅速产生破坏了基于气相-液相-固相(VLS)机制的纳米线生长过程，而微量 H_2 的引入则可以明显地改善 ZnO 纳米线的生长状况. 图 11-8 所示为在载气流中掺入微量 H_2 并保持其他工艺参数不变的情况下所制备的 ZnO 纳米线的 SEM 形貌像，可以看到，无论是产量还是纳米线的线性及长度都有明显的改善. 将微量 H_2 掺入后，ZnO 纳米线生长状况的改善归因于微量 H_2 与 ZnO 粉末发生反应，并在系统中产生了适量的水蒸气，而水蒸气对 ZnO 纳米线生长有利.

(5) 影响 ZnO 纳米线直径的几个因素.

对 ZnO 纳米线直径产生影响的首要因素是 Au 催化剂粒子薄膜的厚度，这是由 ZnO 纳米线的 VLS 生长机制所决定的. Au 薄膜越厚，在基底表面所形成的 Au-Zn 合金液滴的尺寸就越大，相应地形成的 ZnO 纳米线的直径也就越粗. 当然，若想得到直径细的纳米线，Au 催化剂粒子薄膜的厚度也不是越薄越好，其原因是，对于形成 Au-Zn 共熔合金来说，Au 的含量越少，则共熔点的温度越高. 就制备而言，将待生长纳米线的基底放在更高的温区，以适合因 Au 含量减少而带来的共熔点温度升高当然不成问题，但是当所在温区的温度超过 Zn 的熔点太多时，Zn 的再蒸

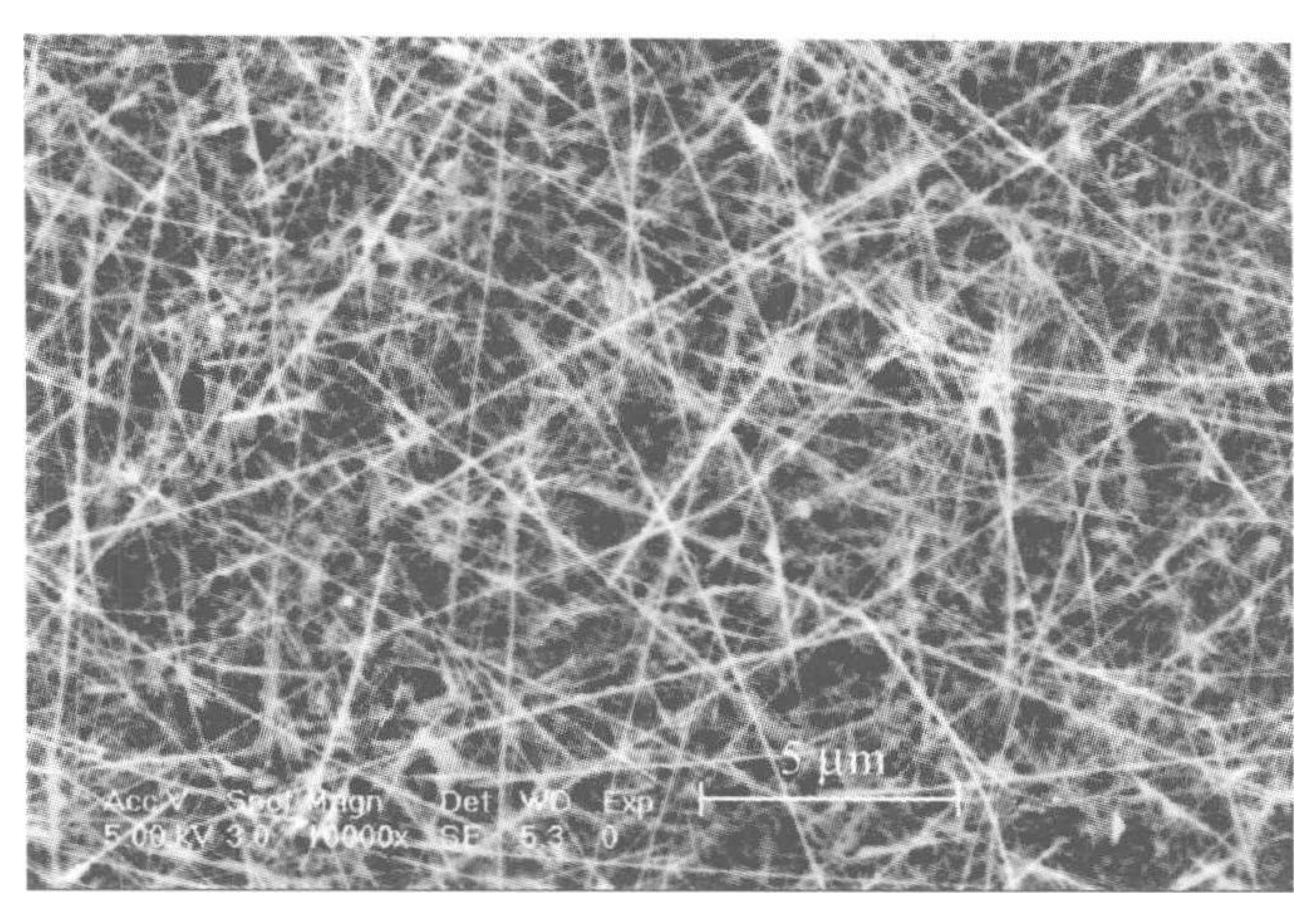


图 11-8 载气流中掺入微量 H_2 时 ZnO 纳米线生长的 SEM 形貌像

发问题将会变得严重起来，对 ZnO 纳米线的生长产生不利的影响.

影响 ZnO 纳米线直径的第二个因素是 Au 在不同基底表面的浸润情况不同. 不同的浸润情况不仅会影响共熔合金液滴的尺寸，而且会影响液滴的形状，进而对所生长的纳米线直径产生影响. 在实验中发现，在相同的工艺条件下，生长在蓝宝石基底表面的 ZnO 纳米线直径总是比生长在硅片表面的纳米线直径大很多，估计这与 Au-Zn 共熔合金液滴在两种基底表面的浸润情况不同有关.

影响 ZnO 纳米线直径的第三个因素是腔室内的气体压强大小. 气体压强对纳米线直径的影响从本质上讲在于影响成核阶段共熔合金液滴尺寸的大小. 一般地，可以将液滴的直径 d 与气体压强 P 之间的关系简单地表示为[48]

$$d \propto P^n, \quad 0 < n < 1. \tag{11-4}$$

上式所反映的趋势是，气压越高，纳米线的直径(或共熔液滴的尺寸)越大. 这已被许多实验所证实[49~51]. 实验结果显示，在 3×10^4 Pa 以上的压强范围，随着制备过程中气体设定压强的增高，所得到的纳米线直径变大；但是在 3×10^4 Pa 以下，随着气体压强的降低，纳米线的生长情况往往出现多样化，也可能出现一些其他非纳米线结构的产物(如纳米带).

3. ZnO 纳米线阵列的水热法制备

孙晖等[52]研究了水热法制备 ZnO 纳米线阵列，获得了较好结果.

(1) 实验过程.

① 生长液的配制.

以去离子水为溶剂配制硝酸锌[$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]和六亚甲基四胺[($C_6H_{12}N_4$)(HMT)]的等摩尔浓度水溶液，摩尔浓度可在 0.1～0.01 mol/L 范围

内，一般采用 0.05 mol/L. 配制过程中摩尔浓度要力求均匀，避免高浓度硝酸锌和 HMT 相遇反应(例如配制时将硝酸锌和 HMT 粉末混合后再用水溶解)，理想的结果应获得无色透明澄清溶液. 溶液在静置几个小时后会出现絮状沉淀，静置多日后会在溶液表面析出结晶膜层，此时可取用上层清液作为生长液. 一定要避免沉淀和上层结晶膜层混入生长液，以免生长时有大量 ZnO 析出溶液.

② ZnO 胶粒的制备和使用.

将摩尔浓度为 0.03 mol/L 的氢氧化钠(NaOH)乙醇(或甲醇)溶液缓慢(逐滴)加入温度为 60 ℃、摩尔浓度为 0.01 mol/L 的醋酸锌[$Zn(CH_3COO)_2$]乙醇(或甲醇)溶液中，两种醇溶液的体积比约为 1∶2. 利用磁力搅拌机恒温 60 ℃搅拌至少 2 h，可得到透明的 ZnO 胶体. 在光照射下可以观察到明显的丁铎尔现象. 整个操作过程要杜绝污染，混合醇溶液时需尽量缓慢，不能有乳白色浑浊出现，否则制备的胶体不稳定. 成功制备的胶体溶液，在室温下可静置多月而无明显变化.

使用时取少量胶体溶液，滴在清洗后的基片上进行甩布，初级转速选在 50 r/min，次级转速约 1500 r/min. 次级甩布时可以在醇溶剂挥发完全后(观察膜层衍射条纹判断)，继续将胶体滴下，以提高胶粒密度；一般滴 5～10 滴. 甩布胶粒晶核完毕后，基片需在 250 ℃下退火几个小时，以增加胶粒晶核与基底的粘附.

③ ZnO 纳米线(棒)的生长.

一般生长基片可选用 Si(100)、石英片、玻璃片、透明导电 ITO 玻璃片等，也可采用 GaN 片及抛光 Al 片. 基片一般大小为几个平方厘米，在经过彻底清洗后小心放入盛有生长液的烧杯中，用保鲜膜密封烧杯口. 图 11-9 为装置示意图.

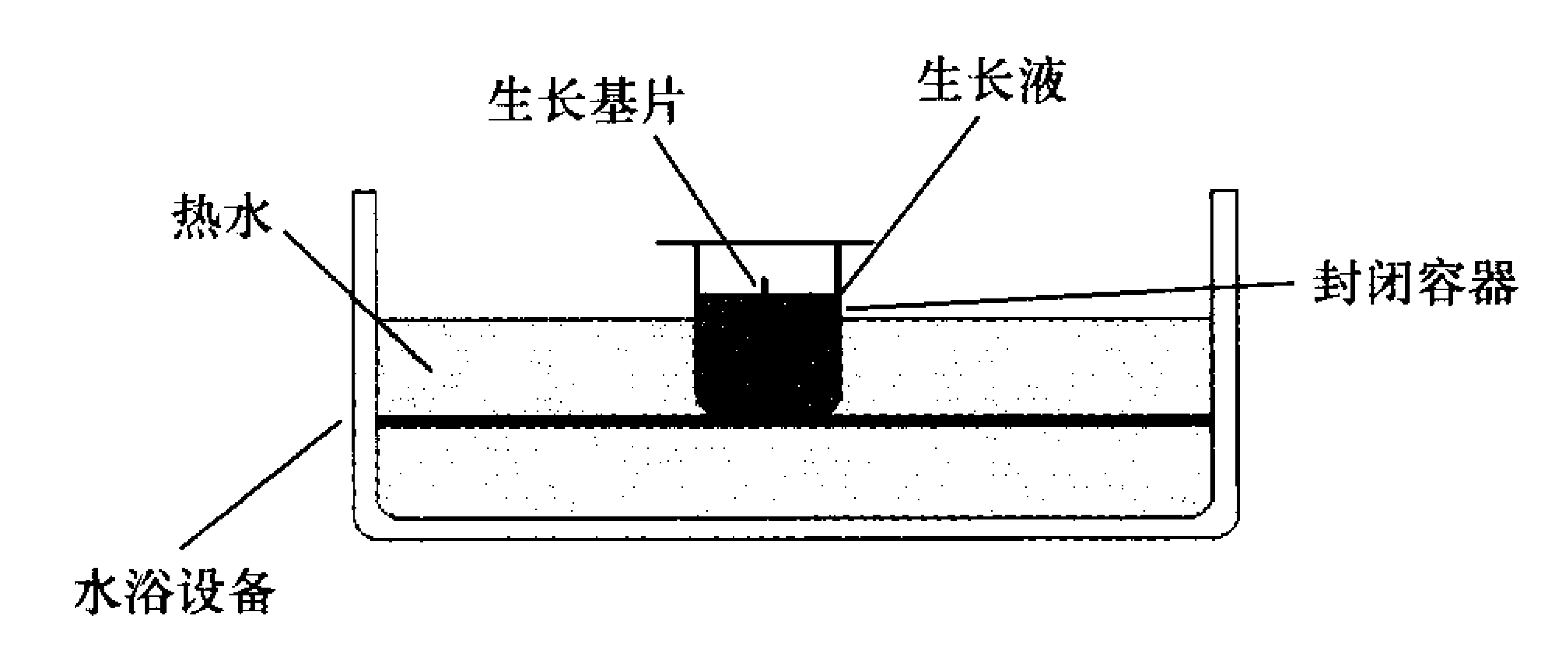


图 11-9 水热法设备简图(生长基片被垂直悬挂在生长液中)

基片采用有效面向下的生长方式，以避免溶液中形成的 ZnO 晶体沉降在有效面上. 操作方法为使基片有效面向下倚靠于烧杯壁上，或者以钛丝、钽丝等耐腐蚀金属制成的基片架，把基片垂直插入或者有效面向下悬置于生长液中. 把密封好的烧杯置于水浴锅中加热，恒温在 90～97 ℃，一般选用 95 ℃. 加热 2～6 h 后取出，用去离子水冲洗基片有效面以去除残余溶液，再用乙醇脱水风干，产物一般呈灰白色膜状，在日光下观察有彩色衍射条纹. 图 11-10 为典型产物的 SEM 形貌像(经过甩布晶核)，其纳米线为规则六棱柱形，端面平整，直径约 100 nm，长度约 2～3 μm.

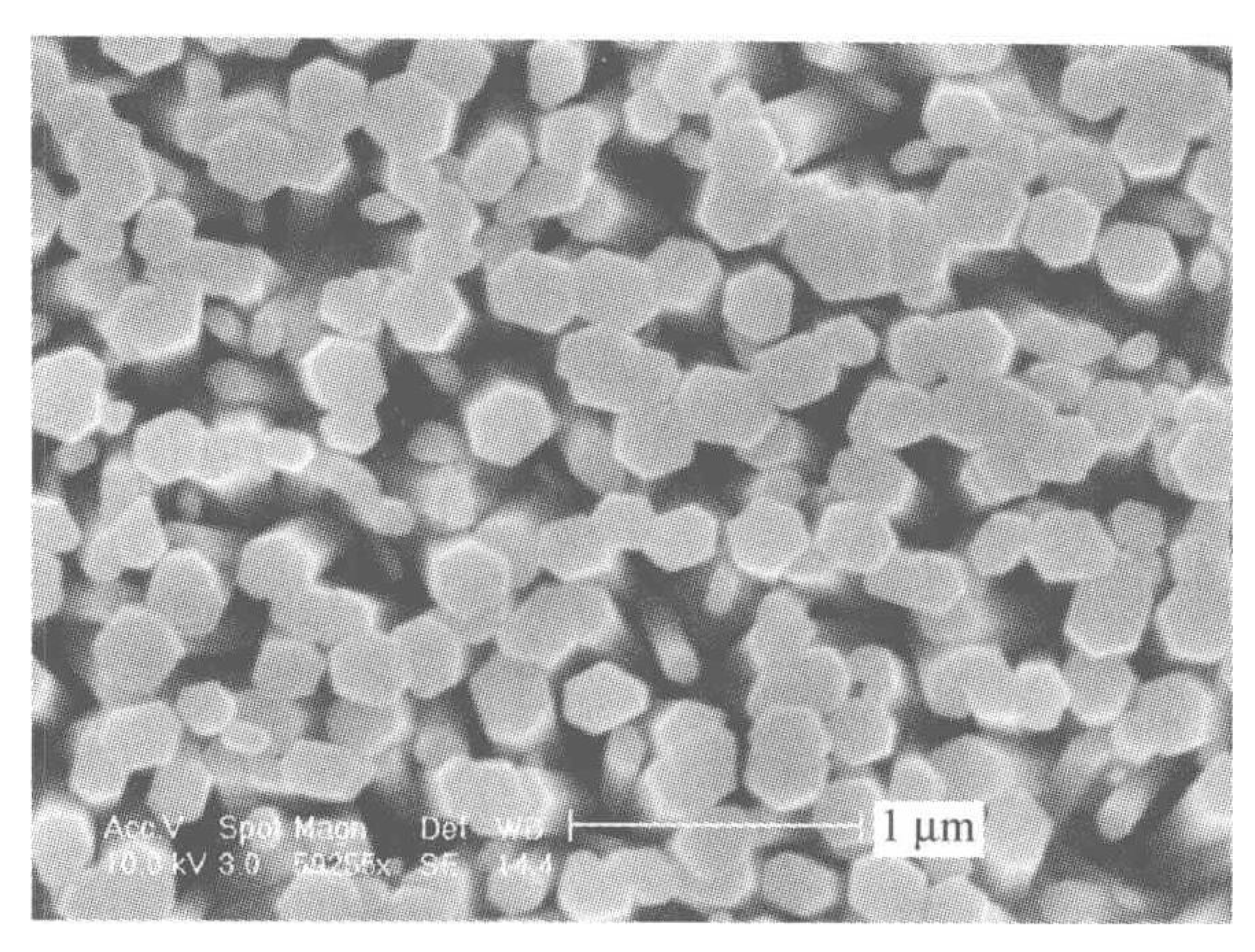


图 11-10 水热法制备的 ZnO 纳米线阵列的 SEM 形貌像

(2) 反应时间对产物形貌的影响.

为观察反应时间对 ZnO 产物形貌的影响,在未甩布晶核的透明导电 ITO 玻璃上进行了生长实验,图 11-11(a)~(d)分别为生长时间在 5 min,0.5 h,2 h,24 h 的产物 SEM 形貌像.产物中有大、小两种纳米线(棒).小的纳米线由基底长出,成核在基底上;大的纳米棒多平落在基底上,这应该是在溶液中成核生长后,落至基底上的.

实验结果表明,在几分钟(5 min 左右)内,ZnO 成核已经完成,但是晶体生长不足,大晶体甚至没有成型,如图 11-11(a)所示,这是因为烧杯内水溶液刚刚达到热平衡,成核完成后生长还未大量进行.在几十分钟(15~40 min)时,晶体生长已经基本完成,少数大晶体端面不完整,多数晶体已呈现规则六棱柱状,这时绝大部分过饱和 ZnO 已经析出,晶体生长基本完成,但是晶体尚未处于最低能状态,形状不甚规则,如图 11-11(b)所示.在几个小时(2~8 h)内,晶体生长完成,端面平整,晶体规则,是理想的产物,如图 11-11(c)所示.在 1 天以后,柱状产物的顶端边缘出现生长,有向纳米管发展的趋势,如图 11-11(d)所示.Vayssieres 等[53]认为,(0001)和 $(000\bar{1})$极性面是亚稳态面,(1000),(0100),$(1\bar{1}00)$等非极性面是稳态面,在较长时间(几天)的过程中,亚稳态面逐渐溶解,形成管状产物.对于生长 ZnO 纳米线(棒)而言,时间取在 4~8 h 为佳.

(3) 甩布晶核与否对产物的影响.

图 11-12 为其他条件相同情况下,未甩布晶核和甩布了晶核的产物 SEM 形貌像.可以明显看出,未甩布晶核的样品产物直径较大且不均匀,取向杂乱,长短各异;而甩布了晶核的样品产物直径多在 100 nm 左右,取向基本一致且垂直于基底,长度均一,纳米线密度远大于未甩布晶核的样品.

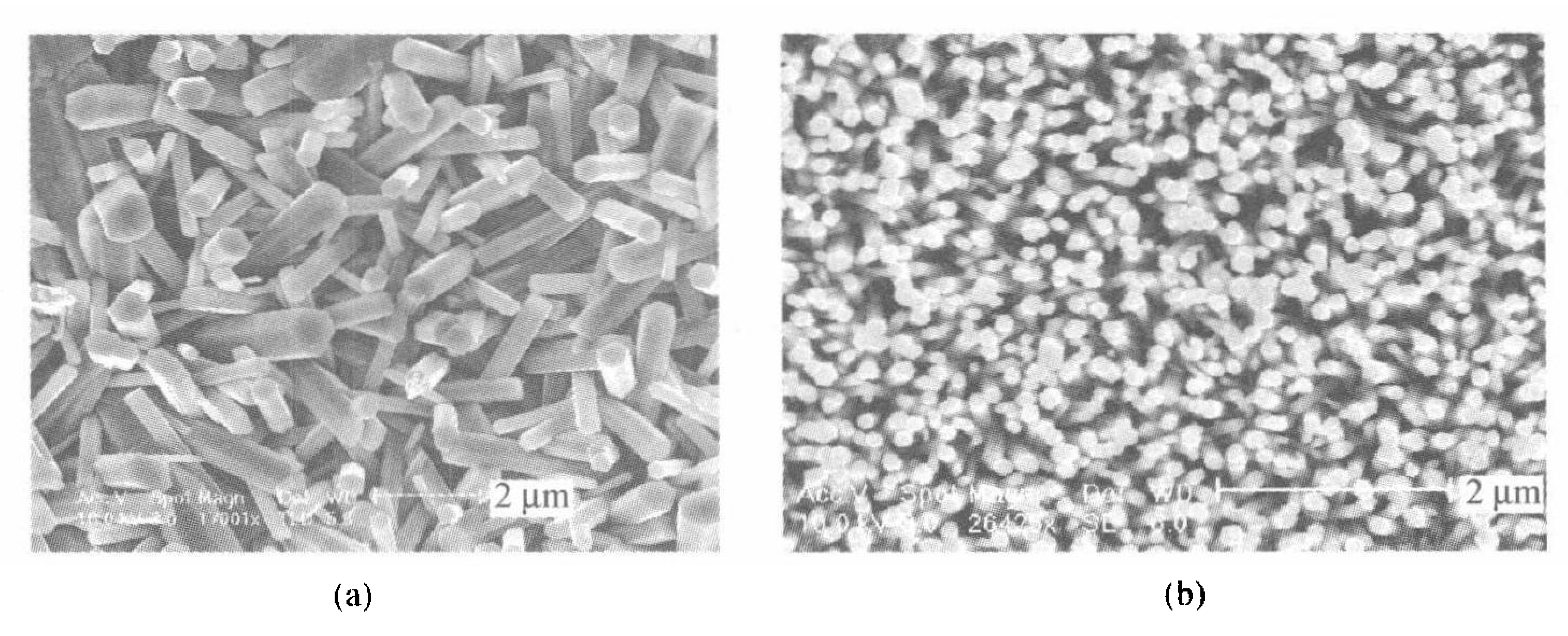
(a)　(b)

(c)　(d)

图 11-11　水热法中不同生长时间得到的 ZnO 产物 SEM 形貌像

（这 4 张图的放大倍数不相同，比例尺已标于图中）

(a) 5 min；(b) 0.5 h；(c) 2 h；(d) 24 h



(a)　(b)

图 11-12　在 Si(100)基底上水热法制备的 ZnO 纳米线的 SEM 形貌像

(a) 未甩布晶核的产物；(b) 甩布了晶核的产物

未甩布晶核时，纳米线的生长首先需要在基底上成核，其核尺寸较大，密度偏小，在不匹配基底上没有取向性. 甩布晶核后，晶核作为纳米线的生长点，尺寸小且密度高，纳米线直接在晶核上开始生长，形成高密度小直径的纳米线；同时由于空间挤压效应，偏离垂直基底方向生长的纳米线得不到发展，所得到的产物为垂直基底方向生长的纳米线阵列. 对于构建发光器件而言，希望 ZnO 定向生长构成阵列，故而都采用预布晶核的生长方式.

(4) 不同基底对产物的影响.

晶体的成核生长过程中，基底与晶体结合能的大小起着关键作用. 对 ZnO 而言，石英、玻璃、ITO 玻璃、Al 片等基底的晶格都不与之匹配，难以生长为阵列. GaN 的晶格常数与 ZnO 相近，易于获得定向生长的 ZnO 纳米线阵列.

为了在 GaN 基底上生长垂直取向的 ZnO 纳米线阵列，需要采用过饱和度小的生长液配方. 采用 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 和氨水配制的生长液能够得到取向性很好的 ZnO 纳米棒阵列，如图 11-13 所示.

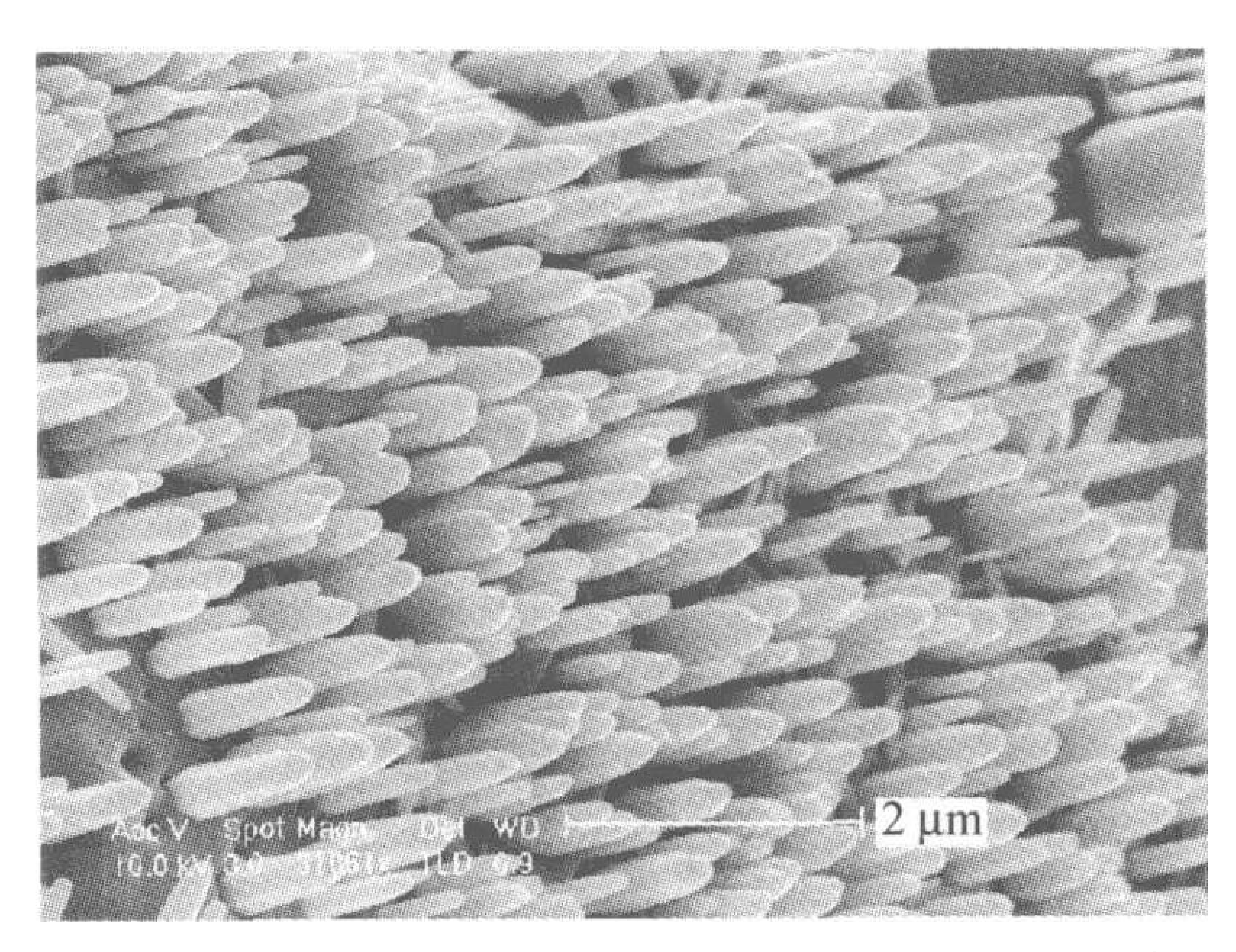


图 11-13 在 GaN 基底上水热法生成的 ZnO 纳米棒阵列

(5) 温度对产物的影响.

当水浴温度控制在 80～90 ℃ 范围时，合成的 ZnO 纳米棒具备完整的六棱柱状晶体结构. 然而当反应温度较低(如 45 ℃)时，合成的 ZnO 纳米材料呈现稀疏的六棱锥状；而当反应温度高至水持续沸腾时，合成的 ZnO 纳米材料呈现为纳米棒上端面又生长出细的纳米线阵列，如图 11-14 所示.

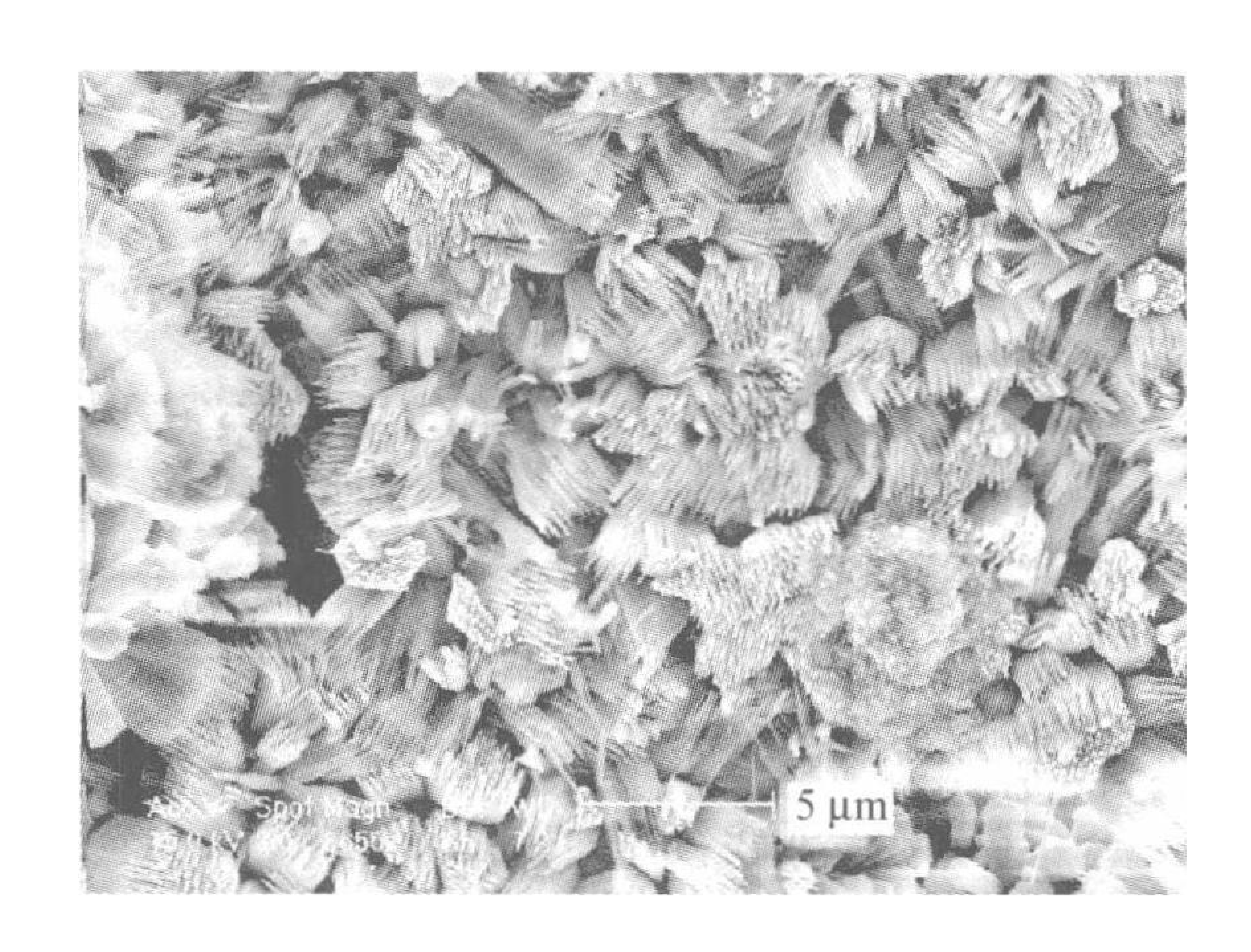


图 11-14　水热法反应温度高至水沸腾时制备的 ZnO 纳米棒上端面又生长出细纳米线阵列

§ 11.2　ZnO 纳米材料的光致激光

11.2.1　ZnO 纳米线的荧光特性

1. ZnO 纳米线的光致荧光发射特性

利用荧光谱仪（波长范围为 200～730 nm，波长精度为 ±2 nm，分辨率为 1.0 nm）对生长在 Si 基底表面的 ZnO 纳米线光致荧光发射光谱进行测试，所用激发波长为 200 nm，结果示于图 11-15. 由图可见，发射谱的峰位于波长 389 nm 处，相应于光子能量 3.19 eV.

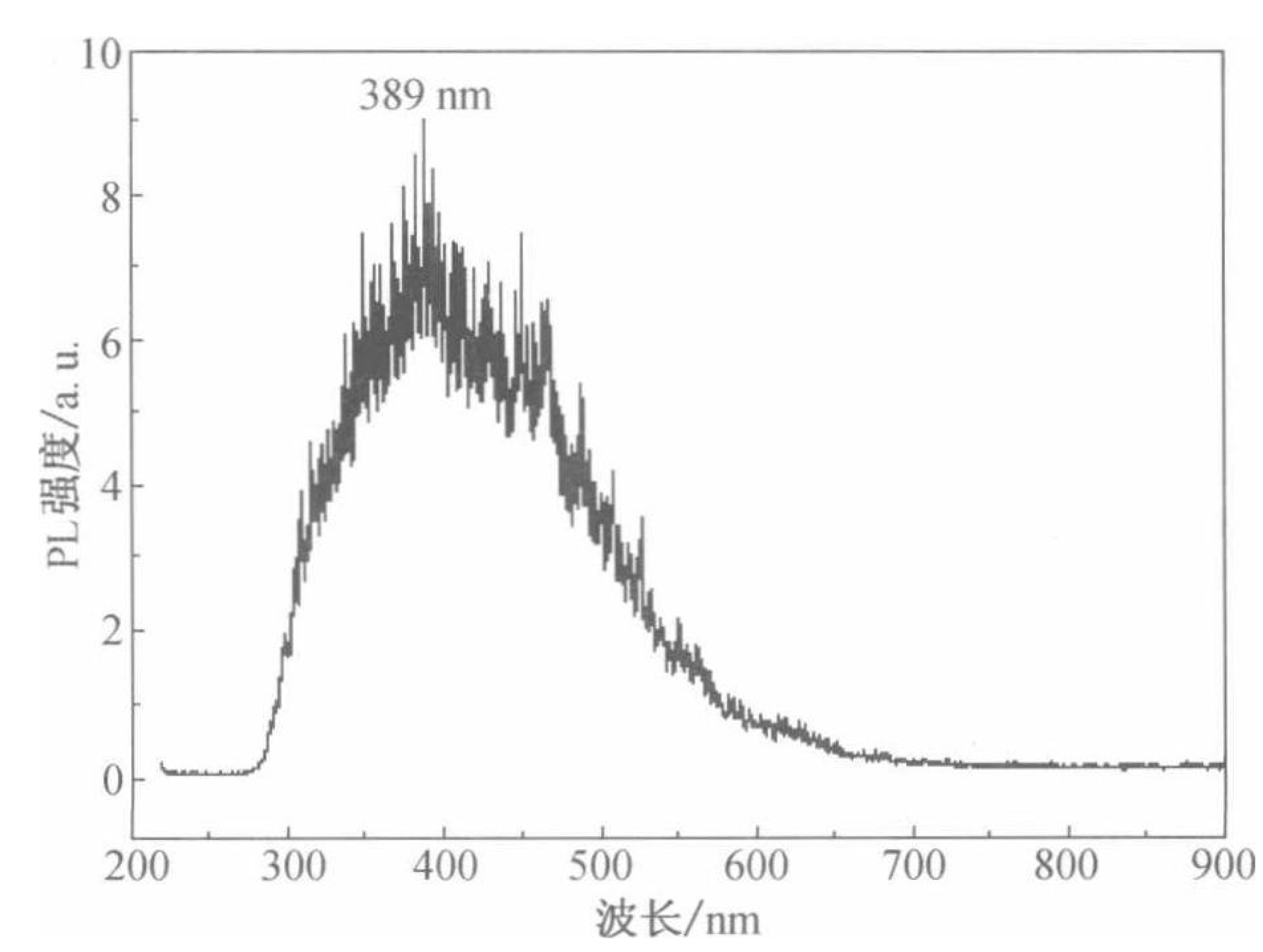


图 11-15　生长在 Si 基底表面的 ZnO 纳米线的光致荧光发射谱

ZnO 纳米线在普通 Xe 灯激发下表现出较强的近紫外光发射，其产生的物理机制在于：平均直径仅约 30 nm 的纳米线结构对处于其中的自由激子的运动产生了明显的量子限域效应，激子在纳米线中的碰撞概率增加，并导致了较强的近带边辐射复合. 荧光发射谱上所表现出来的较宽的发射带则表明，在低能量密度的普通光源激发下，纳米线产生的激子复合发光是一个自发辐射过程.

2. ZnO 纳米线的阴极射线荧光发射特性

图 11-16 所示为生长在蓝宝石基底表面的 ZnO 纳米线在高能电子束作用下的阴极射线荧光发射谱. 由图可见，发射谱的主峰位于波长 380 nm 处，相应于光子能量 3.26 eV，且带宽较窄；同时在中心波长约 700 nm 处有一个微弱的宽带发射峰.

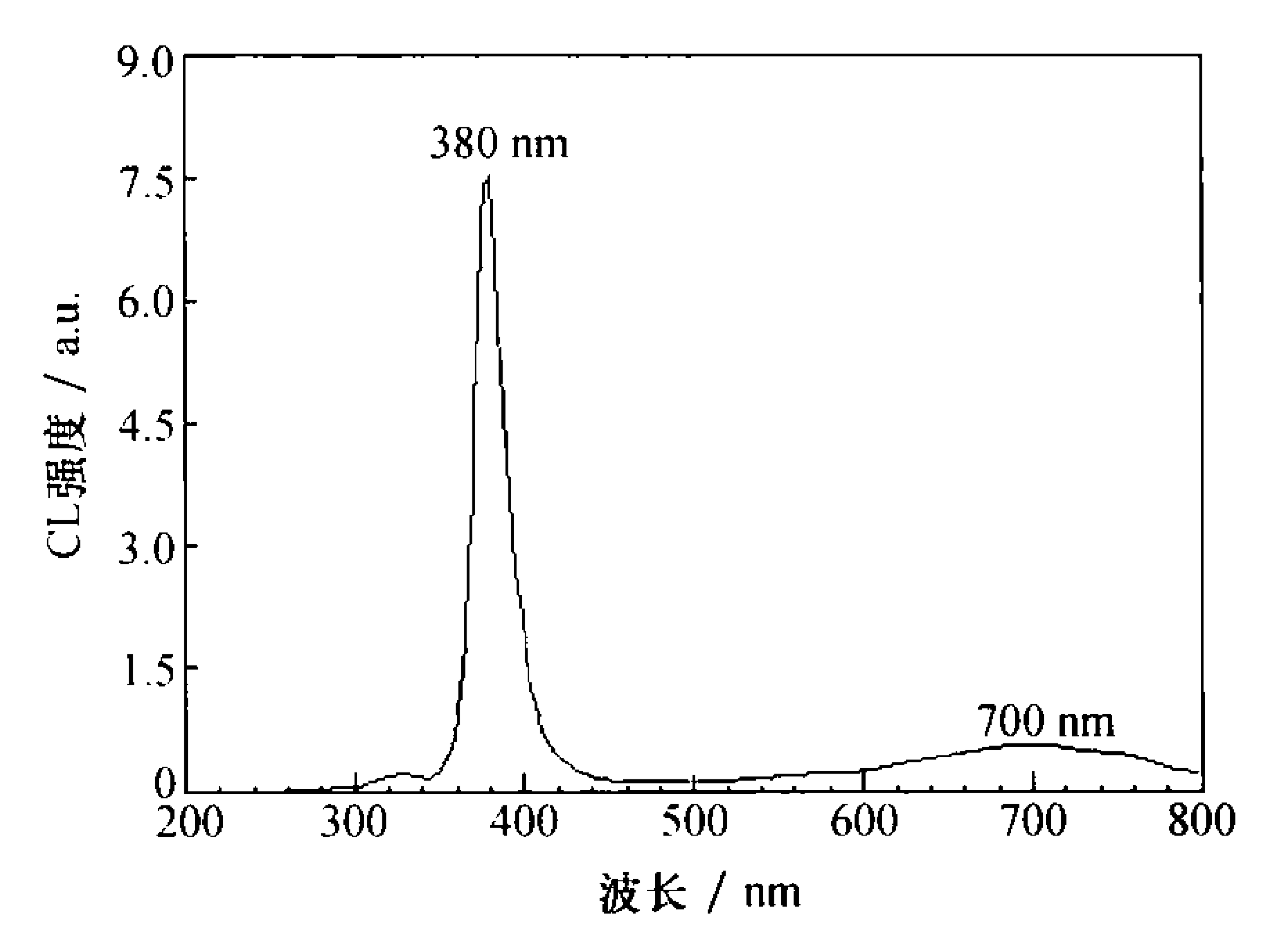


图 11-16 生长在蓝宝石基底表面的 ZnO 纳米线的阴极射线荧光发射谱

中心波长位于 380 nm 处的近紫外光发射起因于 ZnO 纳米线的激子辐射复合，较窄的谱线宽度表明，该激发条件下产生的激子复合为一个受激辐射过程. 也就是说，在高能量密度的电子束激发下，ZnO 纳米线中产生的激子浓度陡然上升，使得处于激发态的原子数超过了处于基态的原子数而在纳米线中实现了粒子数反转；随着激子复合程度的提高，自发辐射产生的光子数密度上升，并作为初始光场激励处于高能态的激子产生更多的辐射复合. 由于受激辐射过程中产生的光子具有与激发光子相同的频率，发射光子中与激发光子同频的光子数越来越多，进而在这一频率上激发出更多的跃迁，最终导致了发射谱的锐化. 受激辐射的结果是使某一频率的所有相位的光子数密度增加，但在未经调谐之前，该辐射仍然是非相干的.

11.2.2 ZnO 纳米微晶的光致激光发射

有两种结构的 ZnO 纳米粒子微晶可用于紫外激光发射的研究，一是六角柱形蜂窝状微晶结构，二是无序粉末状结构. 微晶的尺寸均在 1～100 nm，这两种 ZnO 微晶结构的紫外受激发射在机制上既有共性，也有不同[54]：共性是六角柱形边界和粉末粒子边界都可以反射光子；而不同在于光子局域散射的范围. 对于六角柱形结构，柱形边界相当于光增强反射镜，光子在柱形边界之间来回散射，以获得相干光的增强发射，这样，紫外激光发射强度每隔 60°出现一个峰值[55]，如图 11-17 所示. 对于无序粉末状结构，光子是在粒子间散射的，并随机地构成一个个散射闭合回路，以获得光增强发射[56]，如图 11-18 所示，其中曲线Ⅰ表示外加激励不足还未出现受激激光；曲线Ⅱ表示出现受激激光(激光波长为 387.5 nm)；曲线Ⅲ表示外加激励提高后出现不同模式的多条受激激光谱线. 这样，紫外激光发射在各角度都可以测量到，从而构成环状，它的激光发射环如图 11-19 所示. 六角柱形和粉末状 ZnO 激光发射的比较列于表 11-1 中.

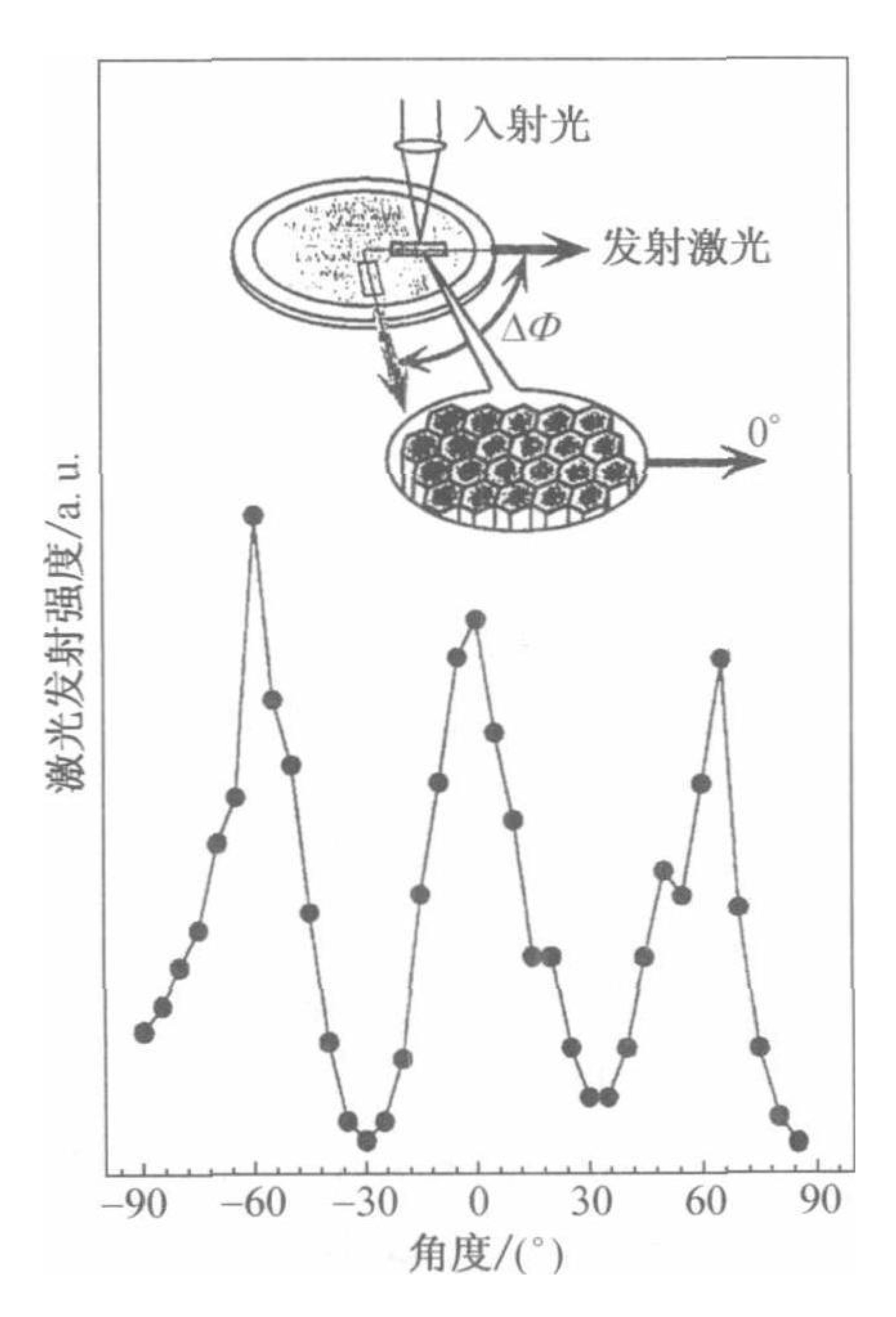


图 11-17 六角柱形 ZnO 微晶激光发射强度与发射角度的关系

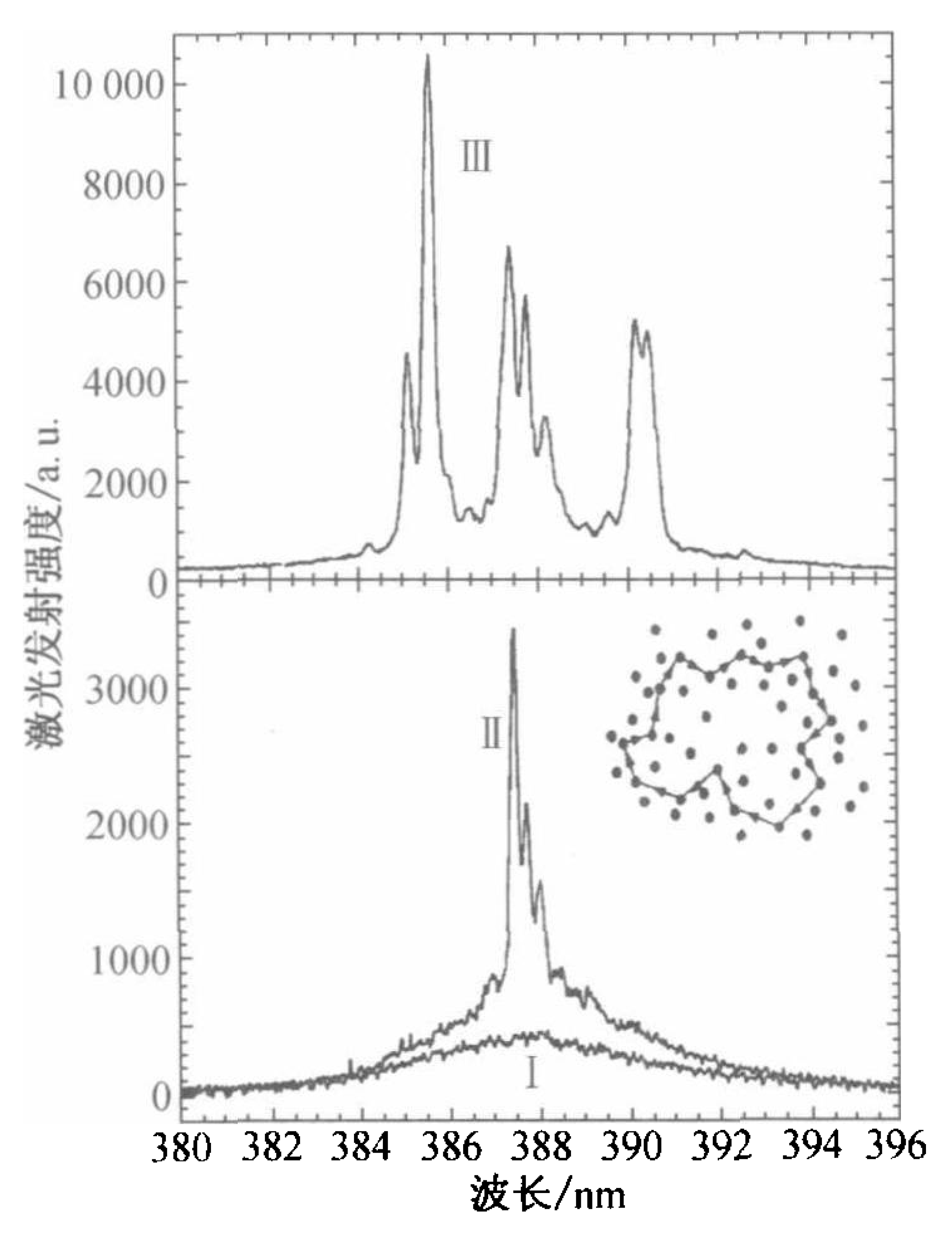


图 11-18 粉末状 ZnO 微晶的激光发射谱
(插图为光散射闭合回路获得光增强的示意图)

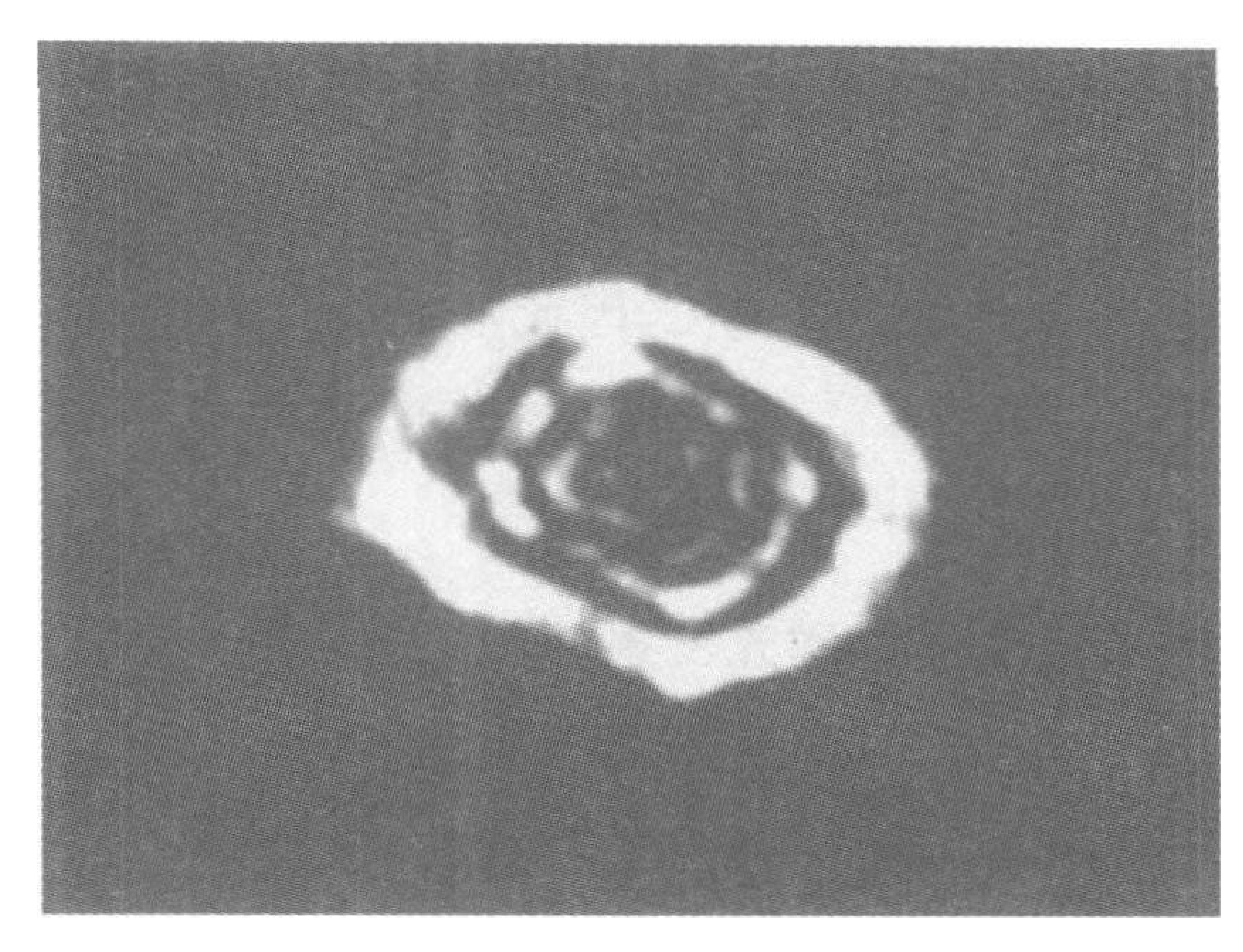


图 11-19 粉末状 ZnO 微晶的激光发射环

表 11-1 两种结构的 ZnO 纳米粒子微晶激光发射

	六角柱形 ZnO 微晶	粉末状 ZnO 微晶
基底选择	要求高，蓝宝石、单晶硅等	要求低，普通材料
材料生长	分子束外延法，成本较高	水解加热法，易大量生产
输入激发能量	较小，较容易产生激光发射	很大，不易产生激光发射
应用前景	较好	还有很多问题待解决

当微晶尺寸为 50 nm 时，在室温下获得 3.2 eV 激子增强发射 p 峰的最低光泵浦阈值是 24 kW/cm^2，电子-空穴复合等离子 n 峰的最低光泵浦阈值是 50 kW/cm^2. 激光形成的原理可用法布里-珀罗(Fabry-Perot)谐振腔模型来说明[55]，六角柱形 ZnO 微晶的边界不仅可以作为激子的束缚势垒，也可以作为谐振腔的光反射镜. 当谐振腔长度为 L，相邻峰之间的能量差为 ΔE 时，则符合下式[57]：

$$\Delta E = \pi ch \Big/ \left[L\left(n + E\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E} \right) \right], \tag{11-5}$$

式中 c 是光速，h 是普朗克常量，E 是发射光子的能量，n 是能量为 E 的光照射下的折射率，$E\mathrm{d}n/\mathrm{d}E$ 是折射率随能量的变化率. 当 $\Delta E = 3.8$ meV，$E = 3.2$ eV，$n = 2.45$，$\mathrm{d}n = 0.53$ 时，$\mathrm{d}E$ 对应系统的分辨率，由此可计算得到 L. 在实验中，用长度为 L 的狭缝盖在样品上面，泵浦光照在狭缝上，这样样品的受激区域就与谐振腔长度一致. 在光照区域以外，由于 $n = 1.92$，小于 2.45，因此光子被局限在 L 区域中来回振荡，从而形成受激发射. 此长条形区域称为法布里-珀罗相干激光谐振器. 若相对于样品旋转狭缝，同时相应地旋转探测器的位置，测量出射光强度的角分布，则可得出光强度每隔 60°出现一个极大值，这是因为 ZnO 微晶是六边形结构，每当与侧

面的{1010}晶面垂直时，光子才能有来回振荡的可能.

在半导体无序粉末中产生的激光是一种随机的相干反馈的结果，称为随机激光效应.粉末的一个颗粒中包含许多微晶粒子(粒径在纳米数量级)，在这些粒子间光子的平均散射自由程小于发射谱波长，因此形成循环光散射，这就为激光的产生提供了相干反馈.如果在闭合回路中光子的增加超过损失，就形成激光振荡，沿回路的相移(2π 或 2π 的整数倍)决定了振荡频率.

11.2.3 ZnO 纳米线的光致激光发射

2001 年报道了 ZnO 纳米线阵列在强泵浦光下产生波长为 383 nm、线宽仅为 0.3 nm 的近紫外激光发射[58]，这个结果引起人们的注目.

ZnSe 和 $In_xGa_{1-x}N$ 在室温下作为激发层的绿蓝二极管发光结构已经实现[59~61]，于是人们追求波长更短的半导体激光发射. ZnO 无序纳米微晶和 ZnO 薄膜能发射紫外激光被报道后[2,4,62]，ZnO 就成为一种适用于近紫外光电子器件中的宽禁带(3.37 eV)化合物半导体.对于宽禁带的半导体材料，为了实现光增益，必须有高的载流子浓度以及能形成激光发射所需的电子-空穴对[63].在通常的激光发射中，这种电子-空穴对机制一般需要较高的光致激发阈值.作为实现电子-空穴对可选择的办法之一，半导体材料中激子的重组是一个更高效的发射过程，而且更利于低阈值激发发射[64].为了实现室温下有效的激光发射，电子-空穴对的束缚能必须要远大于室温下的热发射能(26 mV).在这一点上，ZnO 的激发束缚能是 60 mV，远大于 ZnSe 和 GaN 的激发束缚能(分别为 22 mV 和 25 mV)，因此它是理想的材料.

为了进一步减小阈值，人们制备出低维化合物的半导体纳米结构，它的量子尺寸效应在能带的边缘形成了较高的态密度，而且由于载流子局域化限制，增强了发射的可能性.利用半导体量子阱结构作为低阈值光增益的媒介是半导体激光技术上一个很大的进步[65].半导体针状晶体中光的发射，原来在 GaAs 和 GaP 系统中有过报道[66,67].激发发射和光增益在 Si 和 CdSe 纳米簇以及它们的集合体中得到了证实[68,69].

用于光致激光发射的 ZnO 纳米线采用气相输运的外延晶体生长过程来制备[70].为了利于纳米线的生长，选择 Au 作为纳米线生长的催化剂，用掩模在清洁的蓝宝石(110)面基底上真空蒸发沉积一层 1～3.5 nm 厚的 Au；为了形成 Au 模板，使用硫醇微接触印刷术进行选择性刻蚀；用等量的 ZnO 粉末和石墨粉末作为原料，并将其转移到氧化铝舟上.沉积了 Au 薄膜的蓝宝石基底放在离舟中心 0.5～2.5 cm 处，然后通入 Ar 气流，并将原材料和基底加热到 880～905 ℃.用碳热还原浓缩 ZnO 的方法生成 Zn 蒸气，然后将其输运到生长 ZnO 纳米线的基底

上. 生长时间为 2～10 min. 在蓝宝石基底上外延生长 ZnO 可以得到纳米线阵列，该阵列与基底垂直，取向性很好. ZnO 纳米线阵列的电子显微镜形貌像如图 11-20 所示. 由图中可以看到，只有沉积有 Au 的区域才有纳米线的生长，这些纳米线的直径范围为 20～150 nm，95%的直径是 70～100 nm，直径尺寸的不同是由在生长的过程中基底退火使催化剂 Au 纳米粒子大小不一致所造成的. 纳米线的长度可以通过调整生长时间使它在 2～10 μm 之间变化. 模板化的纳米线生长的实现，使得用一种可控的方式制备纳米尺寸范围内的激光发射器件成为可能.

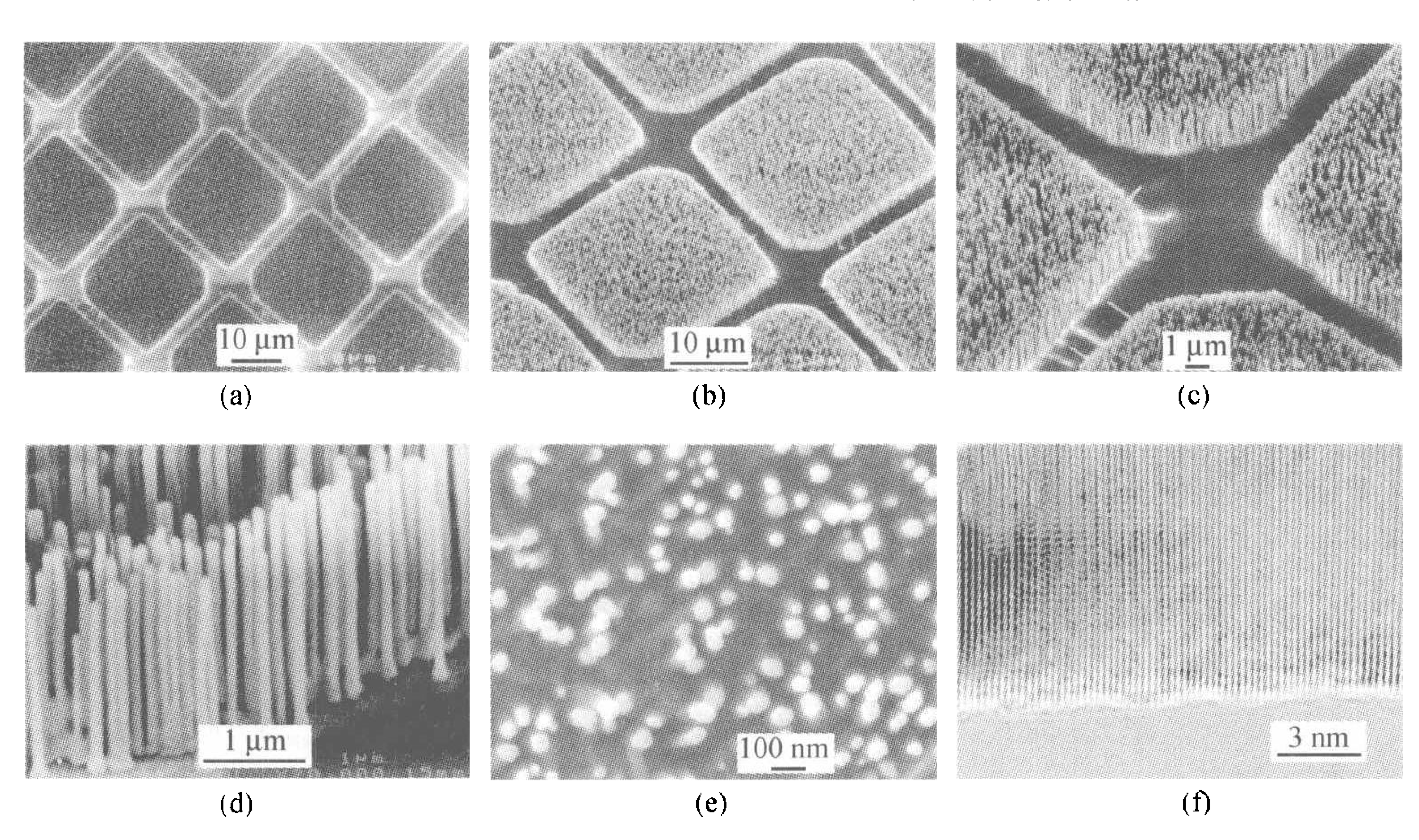


图 11-20 ZnO 纳米线阵列的电子显微镜形貌像

(a)～(e)生长在蓝宝石基底上的 ZnO 纳米线阵列的 SEM 形貌像，其中(e)为纳米线端口的六边形平面俯视图；(f)单根 ZnO 纳米线的高分辨 TEM 形貌像(沿〈0001〉方向生长)

因为 ZnO 纳米线的(0001)面和蓝宝石基底的(110)面之间有着很好的外延生长界面[46]，蓝宝石基底的(110)面是双对称的，而 ZnO 纳米线的端面是六边形对称的，ZnO 纳米线的中心轴和蓝宝石平面的垂直轴的相关因子可达到 4，且两者不匹配度在室温下小于 0.08%. 除了这两个方向，其他的方向都非常不匹配. 由于 ZnO 沿纳米线中心轴方向有强烈生长倾向，而且蓝宝石除了[0001]方向外，在其他方向基本上没有凝聚力，所以沿蓝宝石[0001]方向匹配一致，使得 ZnO 晶体生长都一致地垂直于基底，见图 11-20(a)～(d).

纳米线端口的六边形平面可以在纳米线阵列俯视的 SEM 形貌像[参见图 11-20(e)]中很清楚地看到，在末端口和侧面上可观察到很好的小平面. 当这些纳米线作为有效的激光发射媒介时，这些好的小平面起着重要的作用. ZnO 的结构特

征也可以用 TEM 形貌像来观察，图 11-20(f)是单晶 ZnO 纳米线的高分辨率 TEM 形貌像，显示相邻晶格平面之间的距离为(0.256±0.005) nm，它对应于两个(0002)晶面的距离，而且 TEM 形貌像进一步证实了〈0001〉方向是 ZnO 纳米线优先生长的方向.

在蓝宝石基底上 ZnO 在〈0001〉方向的优先生长也可以用 XRD 谱图观测，如图 11-21 所示，观测到(002)峰，这表明纳米线在基底上很大的范围内都是沿垂直于基底平面排列的.

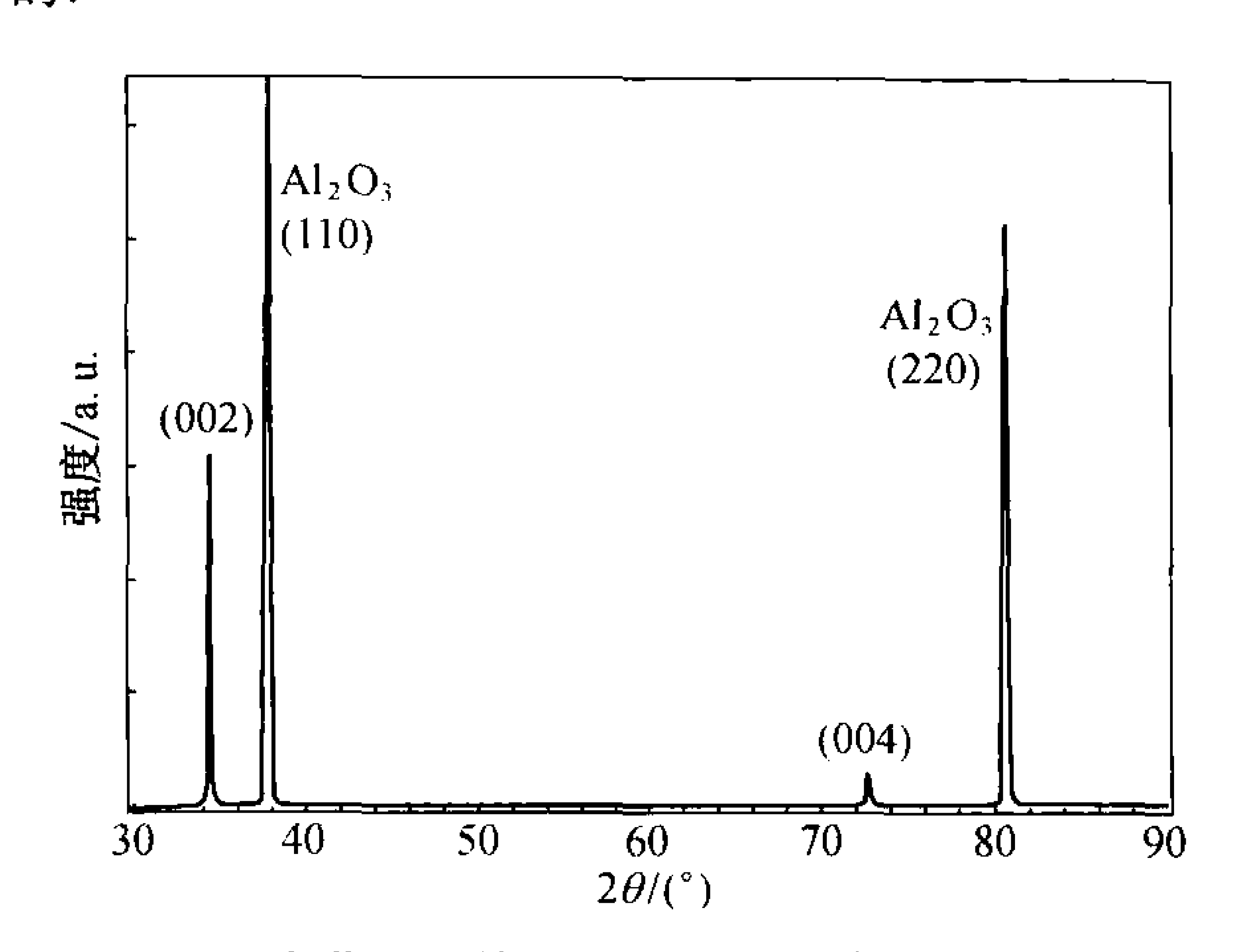


图 11-21　在蓝宝石基底上的 ZnO 纳米线的 XRD 谱图

用 He-Cd 激光(波长为 325 nm)作为激励光源，测量 ZnO 纳米线的光致发光光谱，在波长为 377 nm 处有很强的近带隙边缘发射[70]. 为了从这些定向生长的纳米线中探测出可能存在的激光发射，人们通过改变泵浦功率去测量发射谱. 室温下用钕钇铝石榴石激光的四倍频(波长为 266 nm，脉冲宽度为 3 ns)作为泵浦光源去辐射样品，泵浦光束在与纳米线的轴向成 10°角的方向聚焦在纳米线上，在与纳米线末端平面相垂直的方向(相对称的轴向)收集发射出来的光并不断改变泵浦光的功率，从而发射光谱也不断变化. 在没有利用任何放大装置的情况下，可观察到 ZnO 纳米线出现了激光发射，如图 11-22(a)，(b)所示. 当泵浦光强度较低时，发射光谱只有一个较宽的自发发射峰，见图 11-22(a)中曲线Ⅰ，该峰的半高宽约为 17 nm. 自发发射所需的能量为 140 meV，小于禁带宽度 3.37 eV，通常，这是由激发子和激发子碰撞的过程中激发子的重组所产生的，即激发子重组辐射出来的光子[2,4,62]. 随着泵浦光的功率增加，峰宽会变窄，这是因为当频率接近光谱的最大值时会出现一种优先放大现象. 当激发强度超过激发阈值(40 kW/cm^2)时，发射谱上出现了很尖锐的峰，见图 11-22(a)中曲线Ⅱ，峰值出现在波长 383 nm 处，该峰的线宽小于 0.3 nm，比低于激发阈值情况下自发发射出来的峰宽至少要小 50 倍. 当超过激发阈值时，整个发射强度随着泵浦光功率的增大而迅速增大，如图 11-22(b)所

示. 极窄的峰宽和发射强度的迅速增大说明 ZnO 纳米线出现激光发射，观测到的单个或多个尖锐的峰代表了波长在 370～400 nm 之间的不同发射模式[参见图 11-22(a)中的插图].

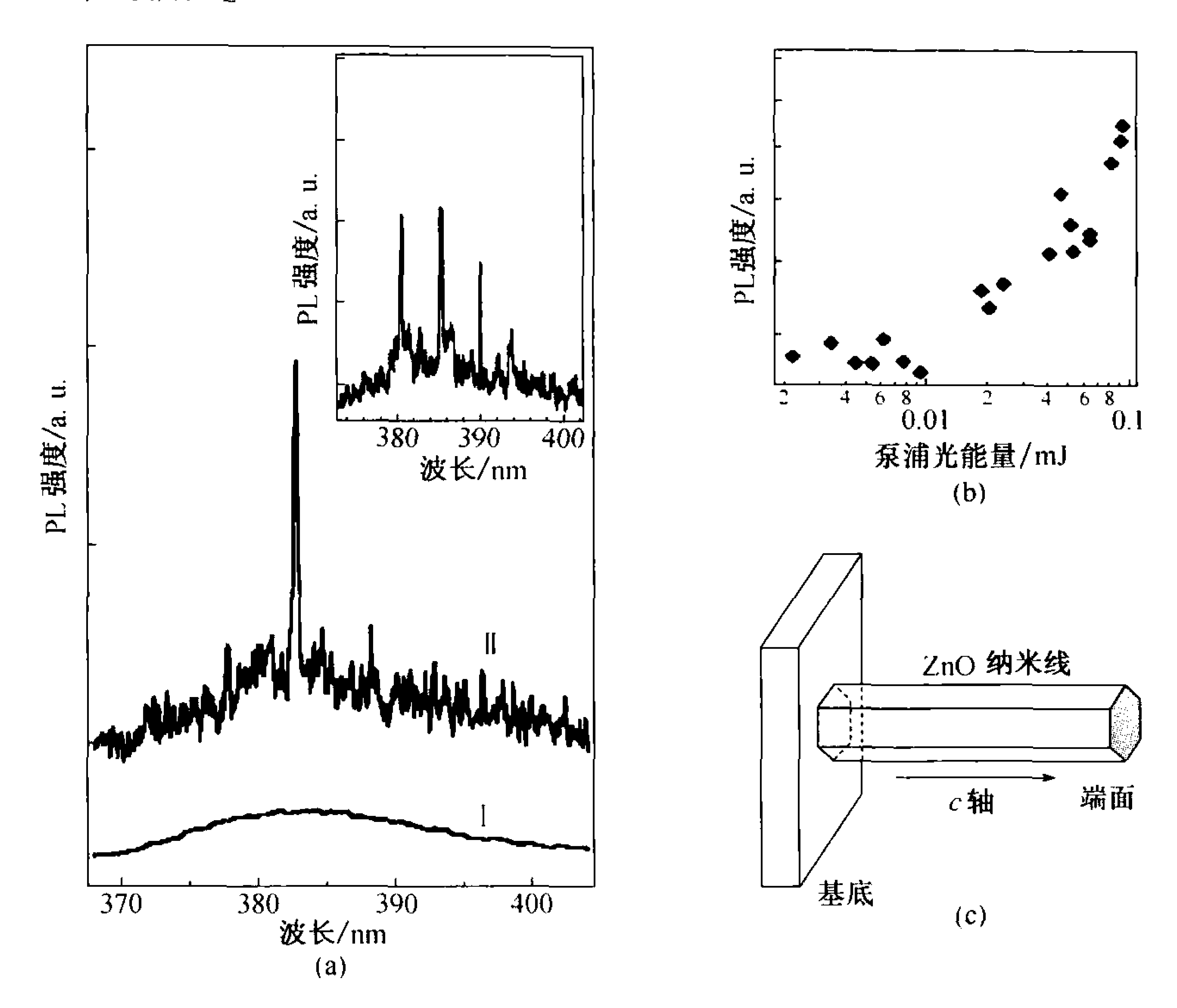


图 11-22 ZnO 纳米线的光致激光发射

(a) 纳米线阵列在激发强度低于(曲线 I)和高于(曲线 II 和插图)激光发射阈值时的发射光谱(曲线 I，II 和插图对应的泵浦光功率密度分别为 20 kW/cm^2，100 kW/cm^2 和 150 kW/cm^2)；(b) 纳米线的整体发射强度与泵浦光能量强度的关系；(c) 纳米线作为谐振腔的示意图

在没有利用任何放大装置的情况下就可以观测到这种纳米线的激光发射，促使我们相信这种单晶的、有着很好端平面的纳米线可以作为自然谐振腔[如图 11-22(c)所示，它有两个自然形成的六边形端面作为反射镜面]. 这种光增强效应只会在高质量的纳米线晶体中发生，它使得纳米线阵列产生了激发子的激光发射，而该纳米线直径的尺度大于玻尔(Bohr)半径，但小于光波的波长.

对于 II - VI 族的半导体，样品被劈开的边缘通常可以作为镜面[59～61,71]. 现在的纳米线一端是蓝宝石和 ZnO 之间的外延生长的交界面，而另一端是 ZnO 纳米晶体自身非常完美的(0001)面. 考虑到蓝宝石、ZnO 和空气的折射系数分别是 1.8，2.45 和 1，则两者都可以作为好的激光发射腔的镜面. 这种纳米线中的自然谐振腔

或波导的形成意味着不必用劈开和刻蚀的方法，用简单的化学方法就可以形成纳米线激光发射腔. 实际上，在观测到该纳米线多种激发发射模式的同时，就可以得出对于 5 μm 长纳米线而言其模式间距为 5 nm，它与理论上计算出来的相邻振荡频率的间距(即发射的模式间距) $c/2nL$ 在数值[71]上很好地吻合，这里 c 是光速，n 是折射系数，L 是谐振腔的长度.

此外，ZnO 纳米线的发光衰减寿命(如图 11-23 所示)测量显示，激发子的辐射重组对于快过程和慢过程都是可重叠的. 将锁模 Ti 蓝宝石激光器和皮秒分辨率的条纹相机用于研究 ZnO 纳米线的发光衰减情况，脉冲宽度为 200 fs，时间谱记录时的激发功率为 6.39 mW，室温下记录的实验数据(虚线)与指数衰减模式得到的数据(实线)很好地吻合，快过程和慢过程的时间常数分别为 70 ps 和 350 ps. 发光的寿命主要是由缺陷的浓度来决定的，缺陷捕获了电子和空穴使它们进行无辐射的重组. 虽然这个过程中发光减弱的实际原因尚不清楚，但 ZnO 纳米线的长寿命是 350 ps，而 ZnO 薄膜的只有 200 ps[2]，这说明在 ZnO 纳米线生长的过程中实现了高质量的晶化.

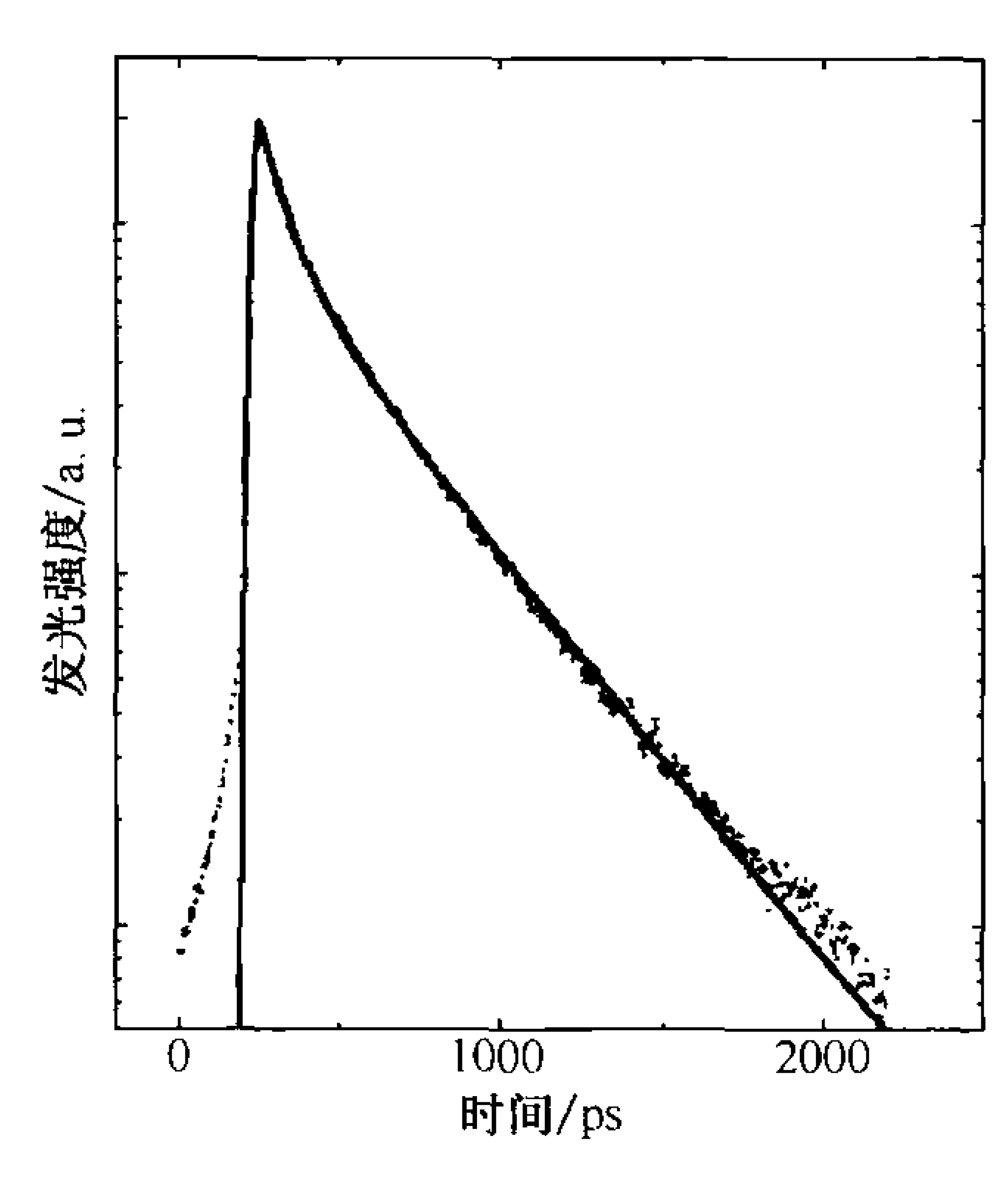


图 11-23 ZnO 纳米线的发光衰减寿命

短波长的纳米激光器有着广泛的应用前景，例如光学计算、信息存储和微分析，室温下 ZnO 纳米线紫外激光发射的基础研究成果使人们向此目标前进了一步. 但存在的问题在于，现今仍处于实验室研究阶段的 ZnO 纳米线半导体激光器需要运用另外一台强功率 Nd:YAG 激光器的四次谐波(波长为 266 nm，脉宽为 3 ns)作为泵浦光源，纳米线激光发射的能量阈值高达 40 kW/cm^2. 因此，如何制备高品质的单晶 ZnO 纳米线阵列并降低其激光发射的能量阈值，是否可以使用电流或电场激励的方法实现 ZnO 纳米线阵列的激光发射，是一系列需要深入研究的课题.

§11.3 ZnO 纳米线的场致发光

ZnO 纳米线的电致激光是人们期待的研究目标. 纳米材料的电致激光研究涉及多方面的工作,包括材料的导电性能、电极引出、材料的掺杂、p-n 结的构建、器件的构建以及如何降低产生激光的激励阈值等. 相关问题的研究对氧化物半导体纳米线在光电子器件及单电子器件领域的实际应用具有重要意义. 我们首先从 ZnO 纳米线加入电场入手了解其电致发光.

11.3.1 双绝缘层型 ZnO 纳米线的场致发光

在 ZnO 纳米线阵列的发光研究中,要做到在 ZnO 纳米线两端面接入电极且两电极间不短路,需要在纳米线间制备绝缘层. ZnO 发光的能量来源于两端面施加的电场,这就构成了场致发光. 常艳玲和孙晖等[72]设计了双绝缘层型 ZnO 纳米线的交流场致发光器件,器件示意图如图 11-24 所示. 首先,选用重掺杂低阻(电阻率小于 $10^{-2}\ \Omega\cdot cm$)的 n 型 Si 片作为电极之一;然后,通过热氧化在其上形成一层约 120～150 nm 的致密氧化层 SiO_2 作为绝缘层;接着,在氧化层上用水热法生长 ZnO 纳米线作为发光材料;最后,选用 Al_2O_3 绝缘胶液作为绝缘膜层,旋涂在 ZnO 纳米线之间的空隙,形成包覆纳米线的绝缘膜层,这样每一个分立的纳米线就可作为独立的发光体. 纳米线上方的绝缘膜层可采用光刻胶(BP218,浓度 60 cP)和聚乙烯醇(PVA)饱和水溶液对生长完成的样品进行甩胶,匀胶速度根据胶液黏度和目标厚度调整. 在配置 PVA 水溶液时,为了提高 PVA 的溶解速度和溶解度,可以适当提高溶解温度,一般以 80 ℃为宜. 由于 ZnO 纳米线的存在,匀胶时胶膜会先填充其阵列线间空隙,覆盖于 ZnO 纳米线上的膜厚仅略小于在平整基片上的膜厚. 匀胶完成后对样品在 200 ℃温度下进行约 2 h 的坚膜. 最后在绝缘膜层上真空蒸镀 Au 作为上电极,考虑到 Au 膜的导电性和透光性,电极颜色达到淡金色即可. 这样光刻胶和 PVA 作为绝缘体分布于纳米线间,电极与 ZnO 纳米线间没有接触,外加电压时只形成电场.

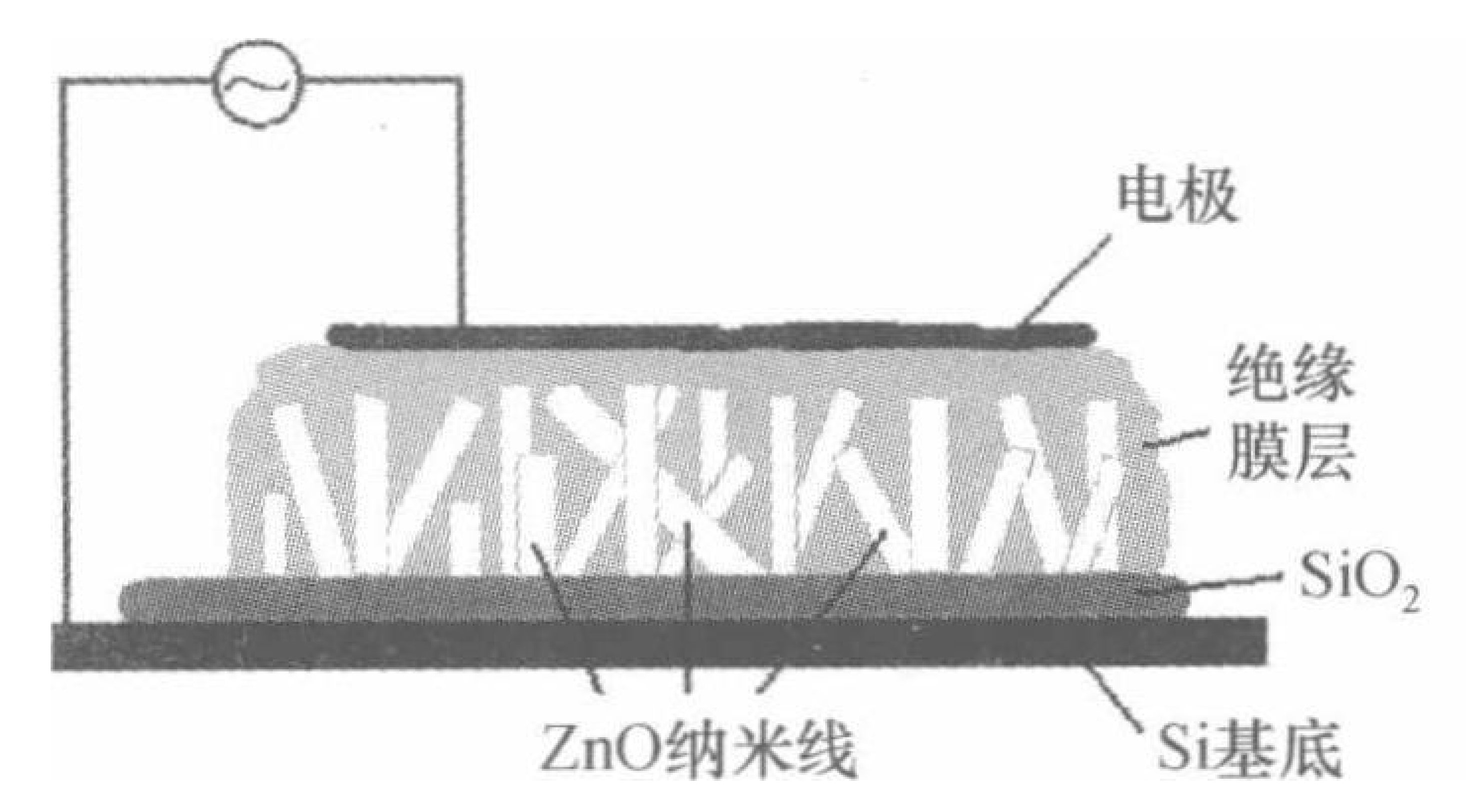


图 11-24 双绝缘层型 ZnO 纳米线的场致发光器件结构示意图

在构建完成的器件两电极间加正弦交流电压进行激励，在合适的电压和频率下样品即可发光.将发光样品放入 F4500 型荧光谱仪，测量其场致发光特性.

1. 驱动电压高低的影响

图 11-25 是双绝缘层型 ZnO 纳米线样品在不同驱动电压下的场致发光谱，频率固定为 25 kHz.由图可知，器件的发光强度与激励电压密切相关，随激励电压增大而单调增大.激励电压较低时，电场强度很小，初期击穿不能发生，没有观察到发光现象.当激励电压达到 20 V 时，光谱中出现了较宽的发射谱，其中心波长在绿光波段 522 nm，对应的光子能量为 2.25 eV.在激励电压 30 V 时，谱图中可以分辨出近紫外波段的发射峰，其中心波长为 387 nm，对应光子能量为 3.20 eV.继续提高激励电压直至 40 V，可见光波段和近紫外光波段的发光强度明显增强.

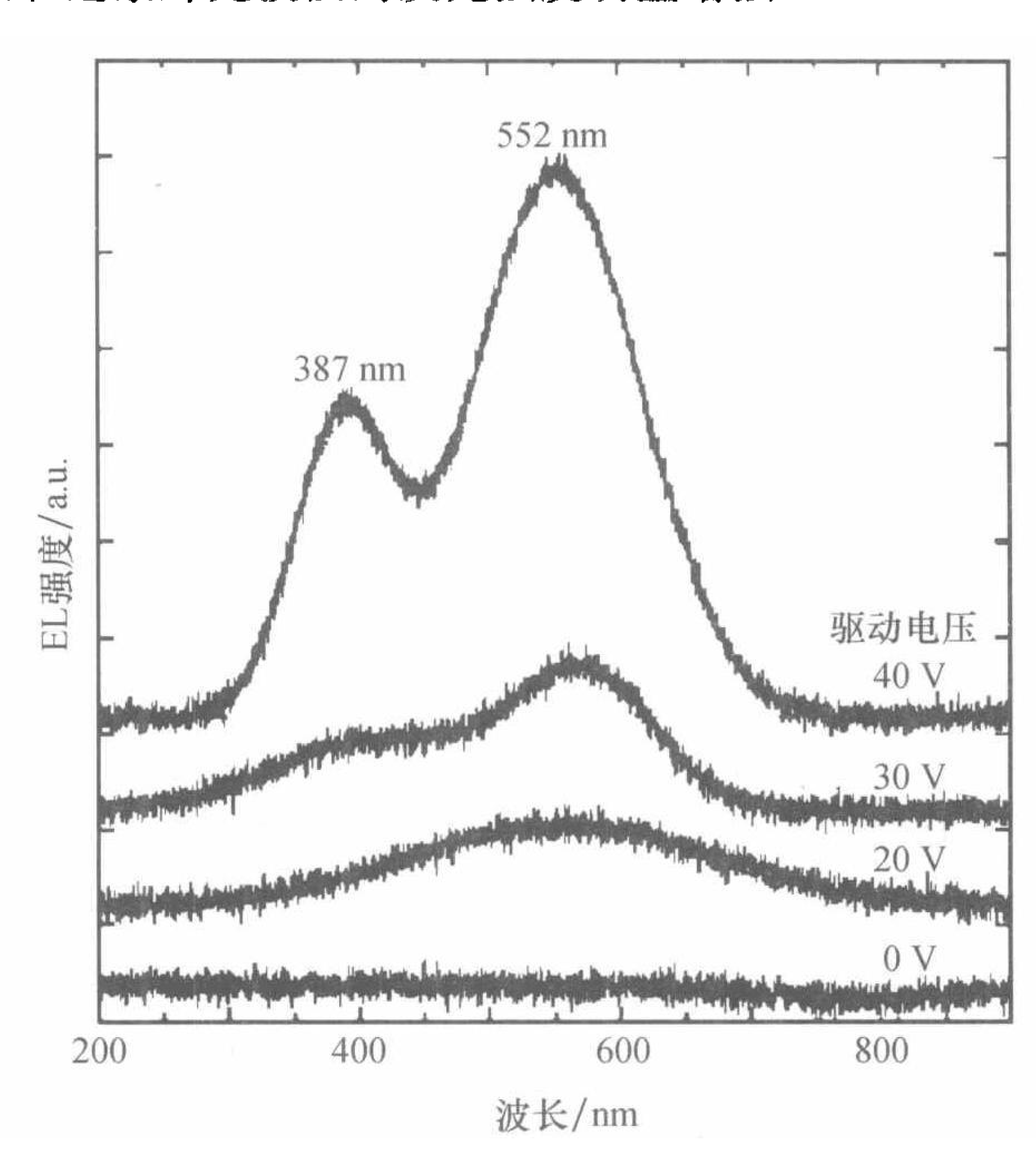


图 11-25 不同驱动电压下的双绝缘层型 ZnO 纳米线场致发光谱

由于 ZnO 容易产生氧缺位等施主性缺陷，近紫外光峰对应于从导带跃迁到价带近带边辐射复合，而可见光带则主要对应于浅施主能级上的电子跃迁到价带的辐射复合.

2. 外加交流电压频率的影响

图 11-26 是双绝缘层型 ZnO 纳米线样品在固定 40 V 的驱动电压下，其发光强度随交流驱动电压频率变化的特性.该样品纳米线直径为 500 nm～1 μm，长度为

8～10 μm,厚度约为 800 nm. 图中 25 kHz 频率下的谱强度为原值,其他频率的谱强度被放大到 1.6 倍. 从图中可以看出,在相同电压下,存在最佳激励频率(25 kHz)使得器件的发光强度最大,相应的近紫外波段的带边辐射峰也最明显. 越接近这个最佳频率,器件的发光强度也越大.

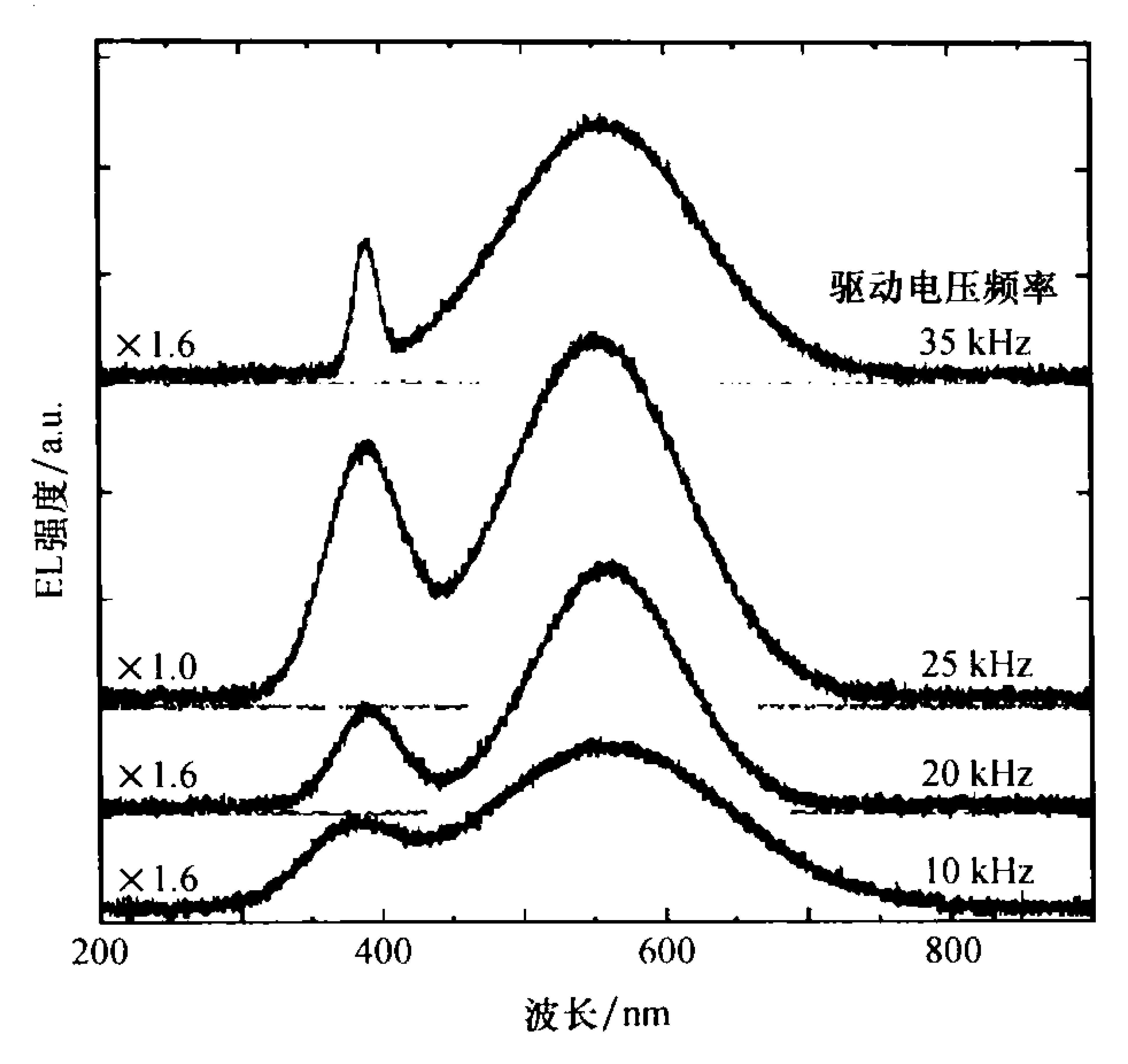


图 11-26 ZnO 纳米线场致发光谱随交流驱动电压频率变化的特性

这种频率特性是一系列内外因素互相影响、竞争的复杂过程所带来的结果. 从等效电路角度考虑,实际电路相当于电容、电感和电阻的连接,构成一个复杂的谐振回路. 当外界驱动电压的频率与这个谐振回路的固有频率相近时,器件获得的有效驱动电压会较大,获得能量较多,从而导致较高的发光强度. 从初期击穿过程考虑,碰撞离化过程的入射电子大多是由表面态电子源提供的,但随着这些能级上电子数的减少,单位时间进入晶体内部获得加速的电子数也在减少,这就导致了碰撞离化的入射电子减少,离化速率也就会减少. 发光强度取决于离化发生的次数. 由于大量的离化只能产生在电子源没有耗尽的时候,而不是在整个半周期内,因此离化动作的次数取决于离化开始时存储在电子源中的电子数目,而不取决于半周期的时间长度. 因此频率较低时,电子源将被完全耗尽,每个周期均引发最大量的离化;随着频率的增高,单位时间内总离化量也随着增加,发光强度随之增加. 而在频率提高后,电子源来不及耗尽则电压已进入负半周期,这将导致离化量的减少,进而降低了器件发光的强度,甚至停止发光. 此外,晶粒和绝缘膜层的介电常数也都随着电压频率变化,从而导致实际分配在晶体和电介质上的有效电压比例改变,也会影响发光强度.

3. 场致发光的讨论

在直流电压驱动的情况下，一般电子获得能量发生跃迁主要有两种方式：隧穿和碰撞离化. 图 11-27(a)和(b)分别示意了这两种情况，其中 E_0 为真空能级，E_c 为导带底，E_v 为价带顶，E_g 为禁带宽度，E 为外电场. 图(a)中，1 类代表晶格体内电子陷阱的隧穿离化电子，这类电子能级一般距离导带底较近；2 类代表发光中心的隧穿离化电子；3 类代表晶格的隧穿离化，将直接产生一个电子-空穴对；4 类则是隧穿势垒的电子，它们不产生较低能级的空位，但是可以作为碰撞离化的初始入射电子；4′类则代表晶体外部越过势垒的电子. 图(b)中，Ⅰ类代表电场加速下高能电子碰撞离化晶格，产生一个电子-空穴对；Ⅱ类代表高能电子碰撞离化发光中心；Ⅲ类代表高能电子碰撞离化电子陷阱. 这些获得能量的电子在晶格中移动碰到空穴或者发光中心，即有可能发生辐射复合，产生发光现象.

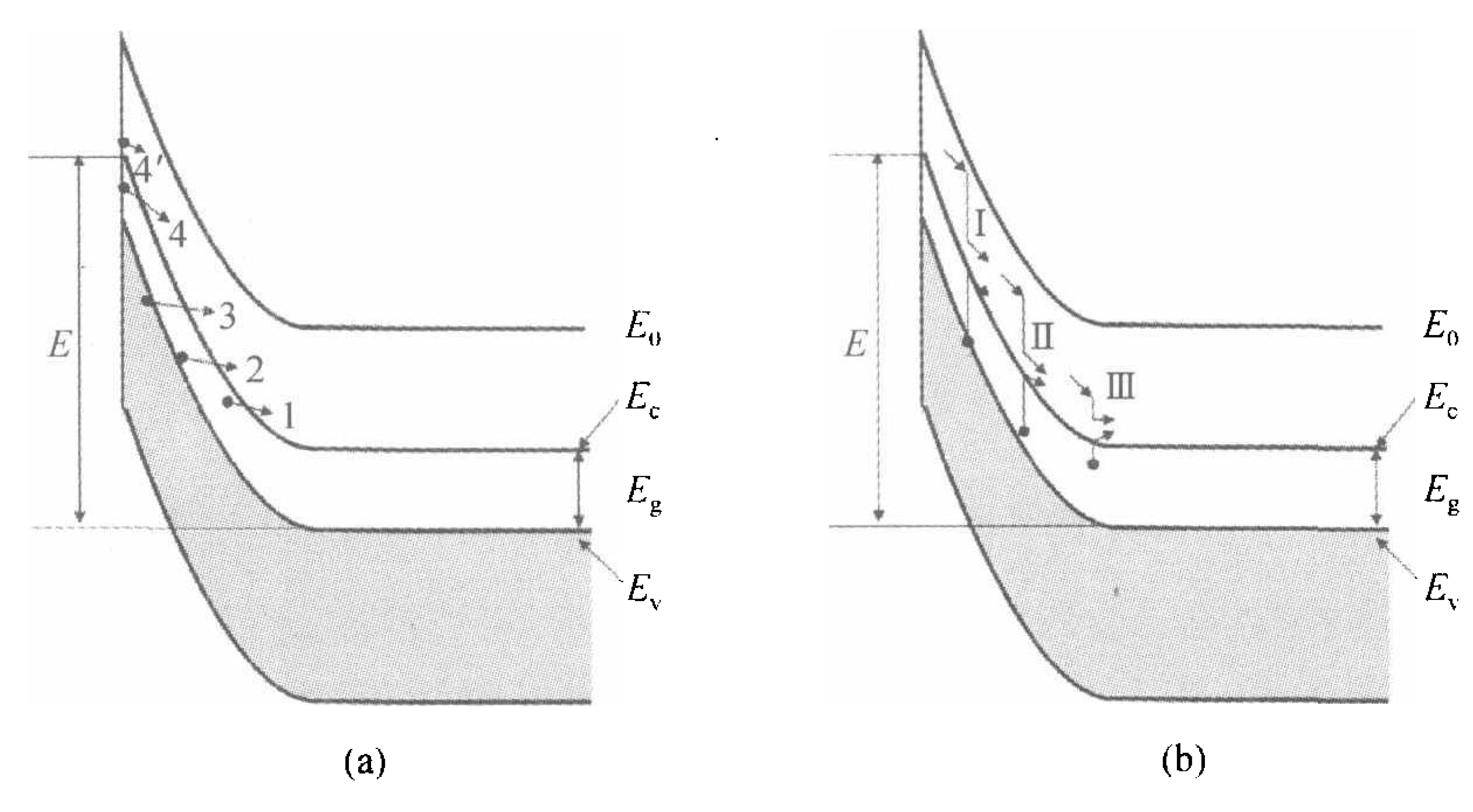


图 11-27 电场下的电子跃迁方式

(a) 隧穿跃迁；(b) 碰撞离化

在交变电场激励下的场致发光原理略复杂一些，主要涉及载流子在不同电压周期下的分离、聚合，但是电子获得能量的方式并无不同. 场致发光电容器晶体内的电子跃迁发光过程如图 11-28 所示，其中 E_F 为费米能级，E 为外加电场. 在交流激励电压的正半周期内，随着正向激励电压的增加，电场集中于靠近阴极晶体部分；当电场足够大时，来自于邻近晶体的电子以及界面态上的束缚电子就会隧穿过势垒进入晶体，并在高场区加速，获得足够动能后通过连续的碰撞激发晶格，把电子从价带激发到导带上，产生电子-空穴对；电子、空穴在电场的驱动下分别向两极移动[参见图 11-28(a)]. 当激励电压处于正半周期末时，电子开始向阴极移动中和空间电荷，其中少量电子在靠近阴极的位置与空穴复合[参见图 11-28(b)]. 当激励电压进入负半周期时，在靠近阴极的区域内，处于导带和杂质能级的电子开始与价

带的空穴大规模复合，辐射出对应于半导体禁带宽度和缺陷能级的光子；同时在晶粒的另一侧发生如正半周期在阴极发生的电子跃迁[参见图 11-28(c)]. 此后，晶粒两端轮流地同时发生电子-空穴对的激发和复合，在一个电压周期内实现两次发光[73].

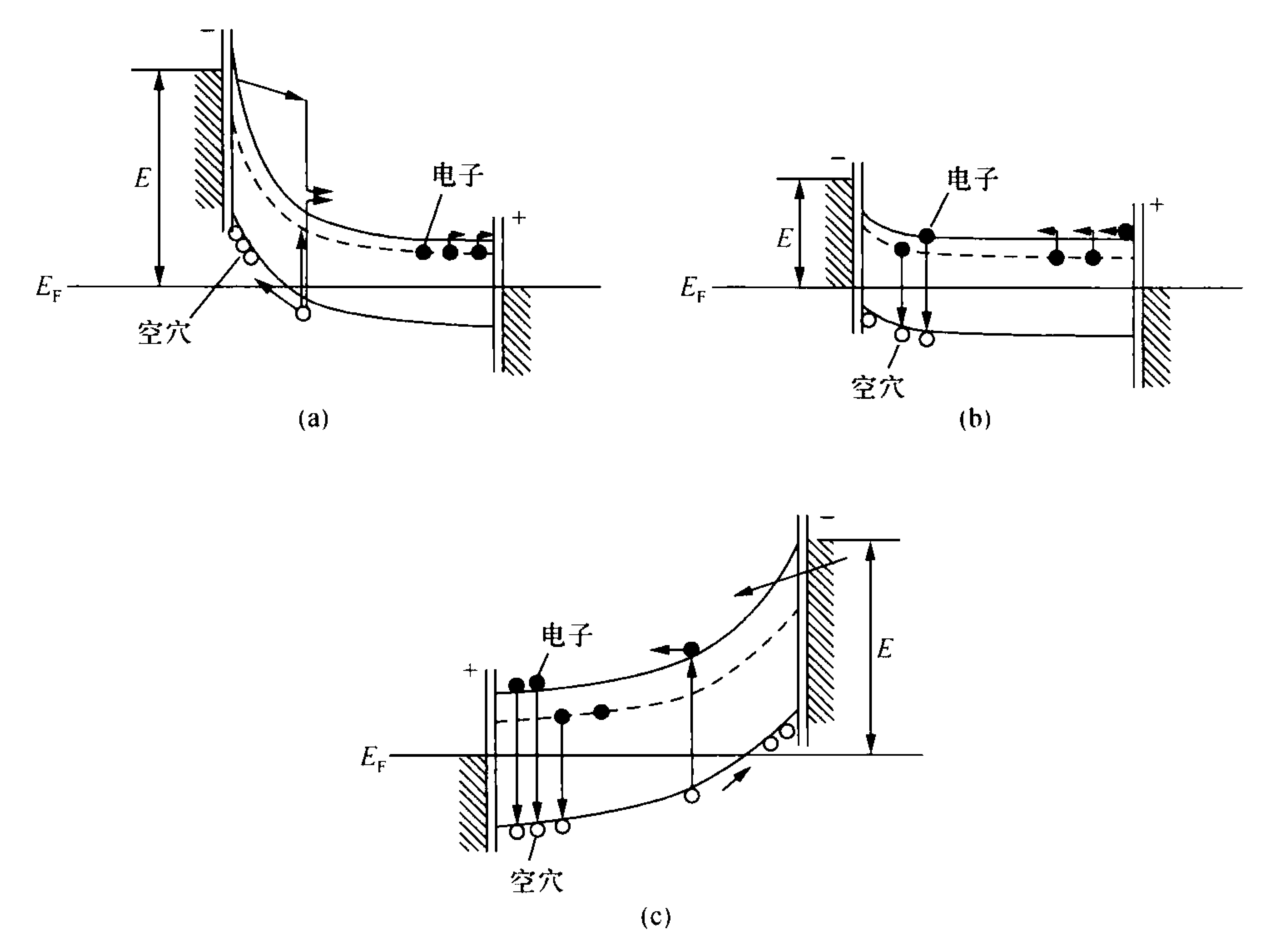


图 11-28 交流驱动场致发光器件电子跃迁发光过程

(a) 器件处于电压正半周期；(b) 器件处于电压正半周期末；(c) 器件处于电压负半周期

由于直流激发的场致发光器件对电压敏感，较易被击穿破坏，因此在实际应用中，较多采用交流激发的方式，这主要是出于避免器件被击穿破坏的角度考虑.

11.3.2 单绝缘层型 ZnO 纳米线的场致发光

孙晖等[74]对单绝缘层型 ZnO 纳米线进行了研究. 首先以水热法在 p 型 Si 片上生长 ZnO 纳米线阵列，然后在纳米线之间和上方填充绝缘物，以构成单绝缘层型场致发光结构，如图 11-29 所示. 研究结果表明，单绝缘层型 ZnO 纳米线具有稳定的、有一定强度的近紫外场致发光特性.

作为生长基底的 Si 片为 p 型重掺杂(100)面抛光片，其电阻率小于 10^{-2} Ω·cm，掺杂浓度在 10^{18} cm^{-3}数量级. Si 片经丙酮超声清洗、乙醇超声清洗和去离子水冲洗，以及无水乙醇脱水风干. 由 NaOH 甲醇溶液和醋酸锌甲醇溶液混合加热 60 ℃ 配制成 ZnO 甲醇胶体溶液. 随后在 Si 片上旋涂 ZnO 甲醇胶体溶液，再经 150 ℃烘

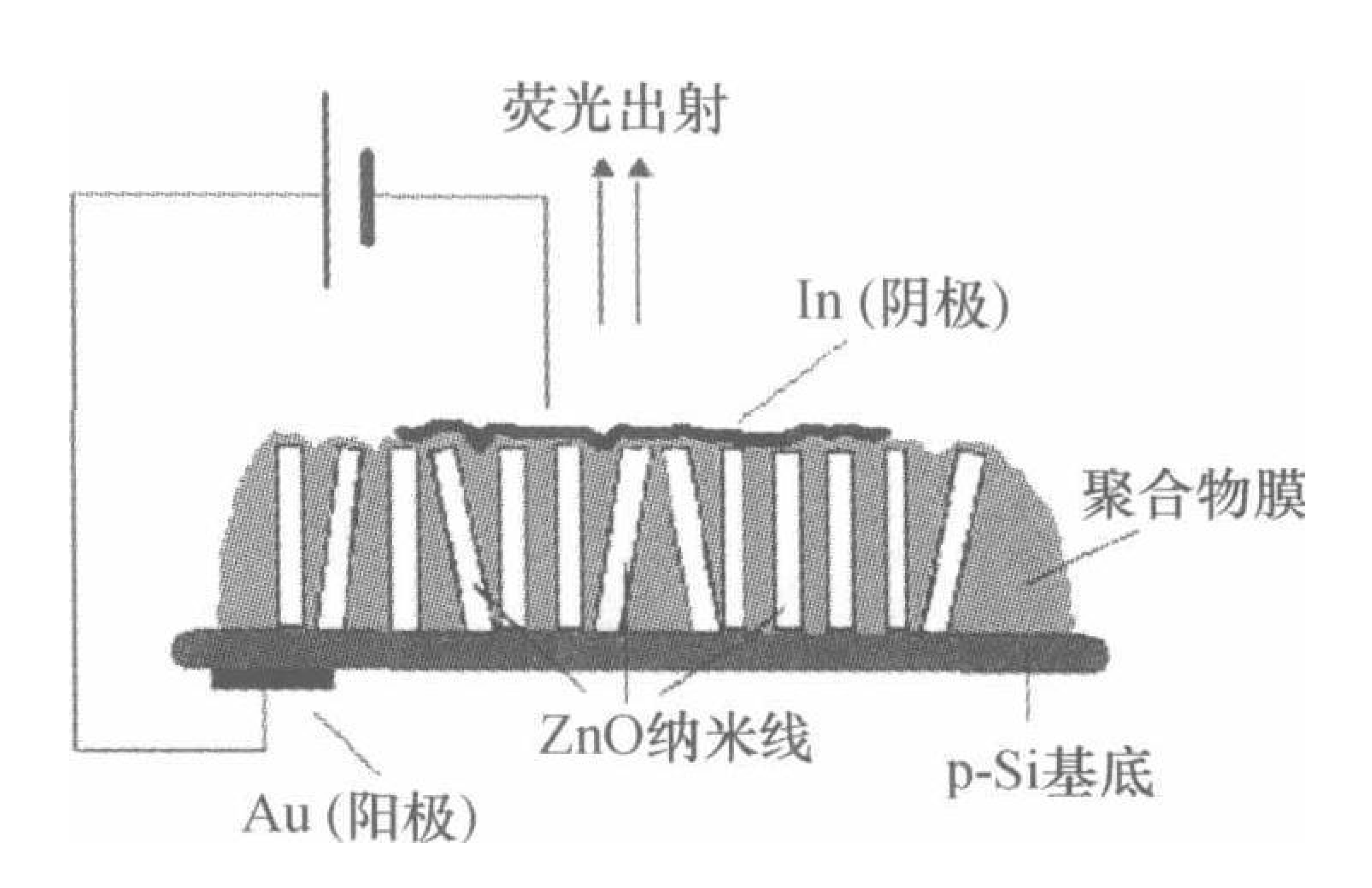


图 11-29 单绝缘层型 ZnO 纳米线的场致发光器件结构示意图

干 10 min,以增强 ZnO 胶粒的粘合.甩布了胶粒的基底用钼丝倒悬于 ZnO 生长溶液中,水浴加热至 95 ℃生长 6 h 后取出,以去离子水冲洗去除残余溶质,再经无水乙醇脱水风干.其中 ZnO 生长溶液以 0.05 mol/L 的六水合硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)水溶液和 0.05 mol/L 的六亚甲基四胺($C_6H_{12}N_4$)等量均匀混合而成.为了使 Si 电极的引出有良好的欧姆接触,对 Si 片背面清洗后,真空蒸积 Au 作为阳极的引出电极.以 BP218 型光刻胶为填充物,旋涂在 ZnO 纳米线阵列样品上.通过控制其黏度和旋涂转速使得纳米线间空隙完全填充而 ZnO 纳米线顶端仅被极薄的胶层覆盖,在经过 150 ℃坚膜 2 h 后,真空蒸积合适厚度的 In 电极(过薄则电极难以连续,过厚则荧光难以透出).

样品在 10～20 V 的正向偏致电压下可稳定发光,其可见光部分在暗室中肉眼可见.退火处理能改善纳米线的结晶状况,提高其本征近紫外光发射强度,同时大大降低与杂质能级相关的可见光荧光发射的相对强度,这是由于退火后,在 O_2 气氛下 ZnO 材料的氧缺位缺陷会得到一定程度弥补.图 11-30 是这种单绝缘层型结构的 ZnO 纳米线场致发光谱,ZnO 的本征发光位于 387 nm,发光强度大于氧缺位的杂质发光,近紫外光的峰高约为可见光峰高的 2 倍.

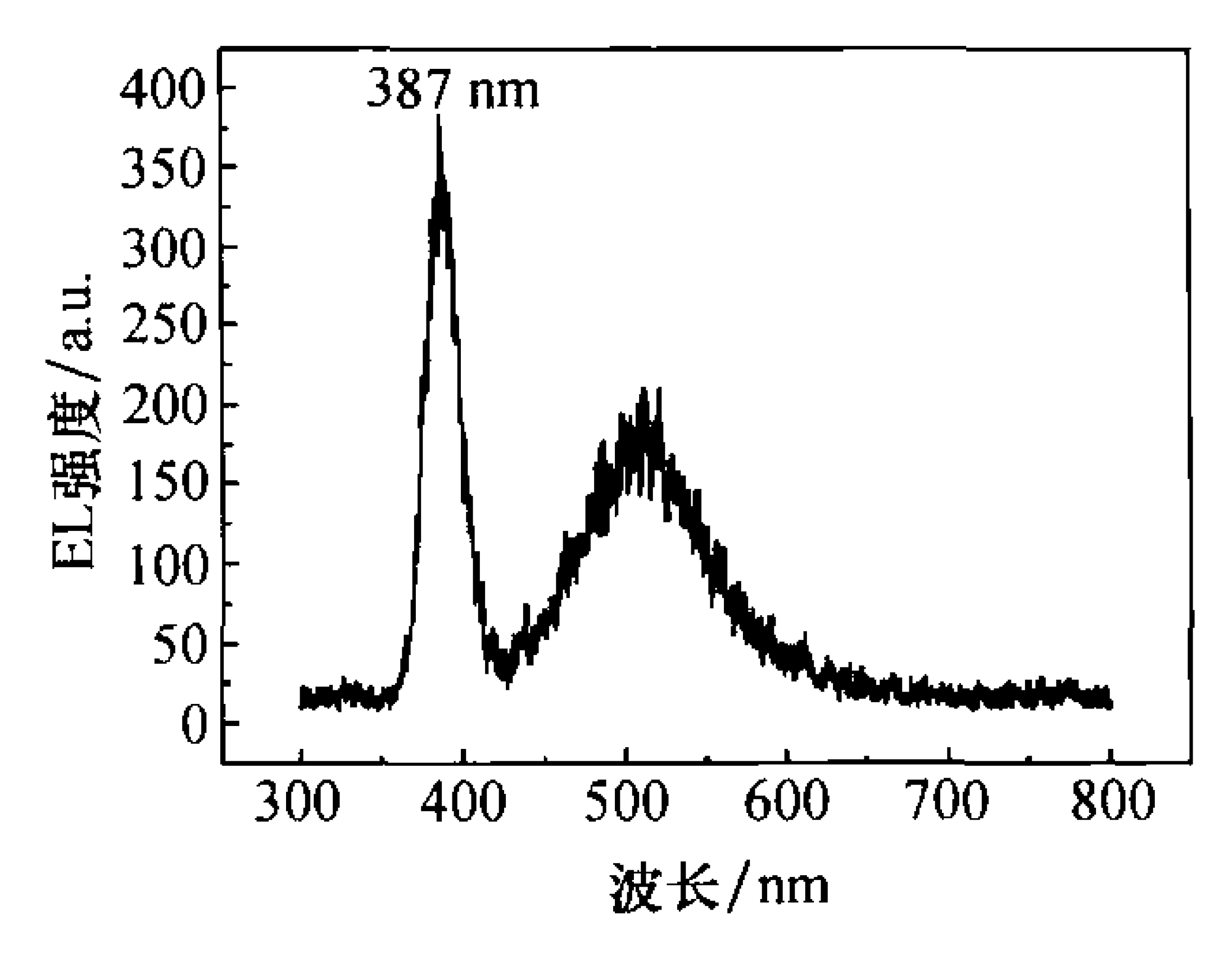


图 11-30 单绝缘层型 ZnO 纳米线场致发光谱

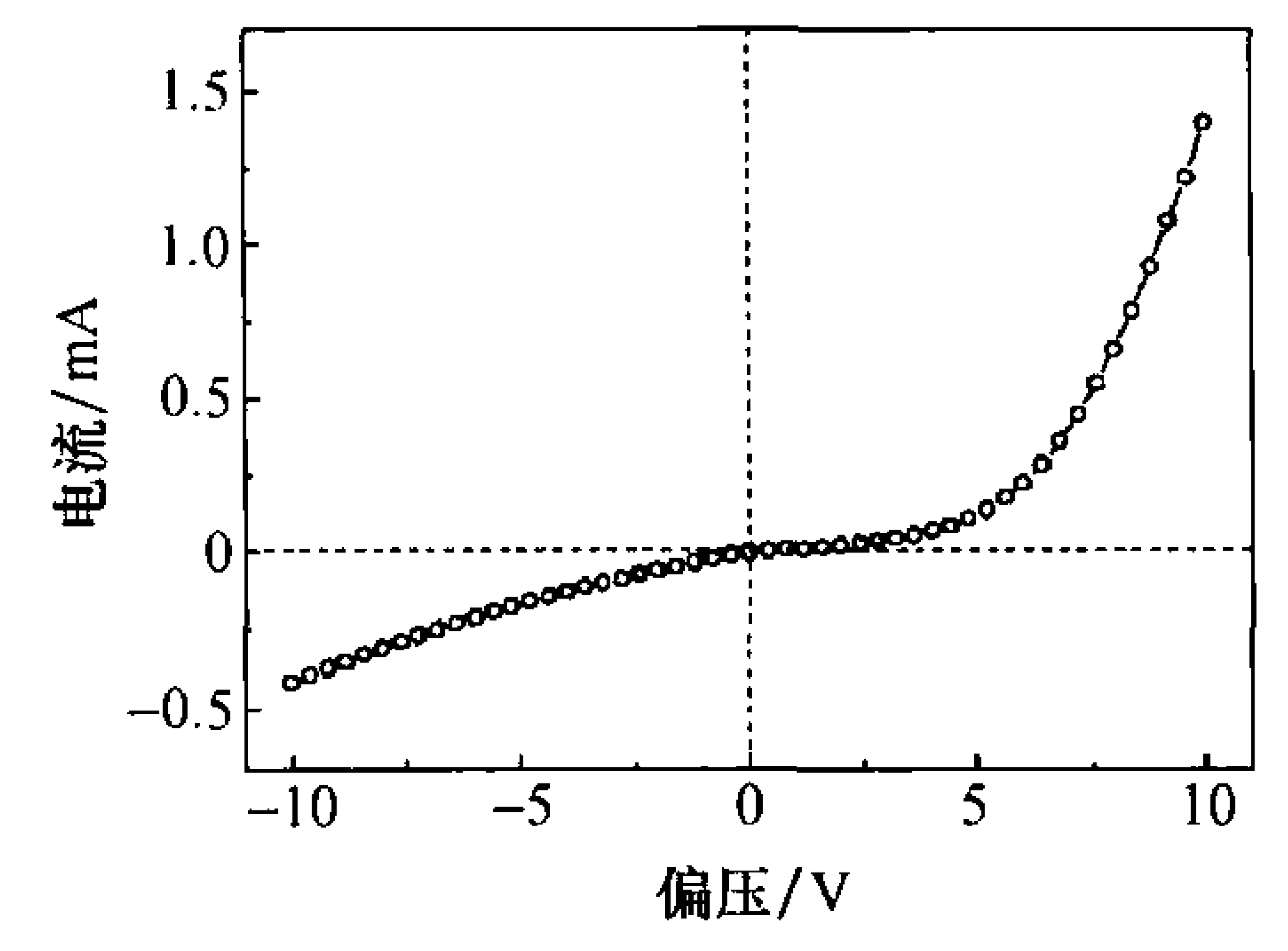


图 11-31 单绝缘层型 ZnO 纳米线的 *I-V* 特性曲线

样品的电学性质表现为二极管特性,图 11-31 是其 *I-V* 特性曲线.从图中可以

看出，在负向偏压下电流很小，在大于 4 V 的正向电压下电流开始增大，在 10 V 左右正向电压下电流快速上升，体现出二极管的导电特性.

§ 11.4　ZnO 纳米线的电致近紫外激光

为了实现 ZnO 纳米线的电致激光发射，需要在以上研究结果的基础上考虑如何提高激励电子的注入和如何降低发光的激励阈值.

ZnO 纳米线的力学性能呈现脆性，受力后会折断，上述绝缘层型发光结构中的绝缘体有利于支撑 ZnO 纳米线阵列不变形，同时隔开上电极和基底避免了短路. 但绝缘层的存在不利于发光过程中激励电子的注入，同时发热现象较严重. 如果把电极直接紧压覆盖在 ZnO 纳米线之上，则结构中全为无机材料，抗发热能力将有所提高，故可以提高激励电压，从而获得高强度的电致光发射.

透明导电的 ITO(indium-tin-oxide，简称 ITO)膜是一种良好的导电电极，薄膜对近紫外光透明，不像金属电极那样会造成光吸收. 可将 ITO 玻璃紧压在 ZnO 纳米线之上作为电极，具体方法是：用铁夹将 ITO 玻璃和生长有 ZnO 纳米线阵列的基片固定在一起，铁夹对称分布使得 ITO 玻璃受力均匀，平整压于基片之上. 在操作过程中需要十分小心，避免 ITO 玻璃的任何横向移动，否则由于纳米线薄膜没有支撑物，将会被轻易带动，从而造成纳米线的脱落.

从半导体理论知道，p-n 结的存在有利于电子的输运，为了降低电致发光激发的阈值，需要考虑制备 ZnO 纳米线的 p-n 结发光结构.

11.4.1　p-Si/n-ZnO 纳米线异质结的电致发光

在 p 型 Si 基底上采用化学气相沉积制备法生长 ZnO 纳米线阵列，ZnO 是 n 型半导体，于是就形成了 p-Si/n-ZnO 纳米线异质结. 实验中，制备的纳米线直径为 50～100 nm，如图 11-32 所示. 晶相鉴定采用 XRD 进行相应的分析，XRD 的扫描范围为 10°～60°(2θ). 如图 11-33 所示，XRD 谱图中显示了尖锐的(002)晶面的强

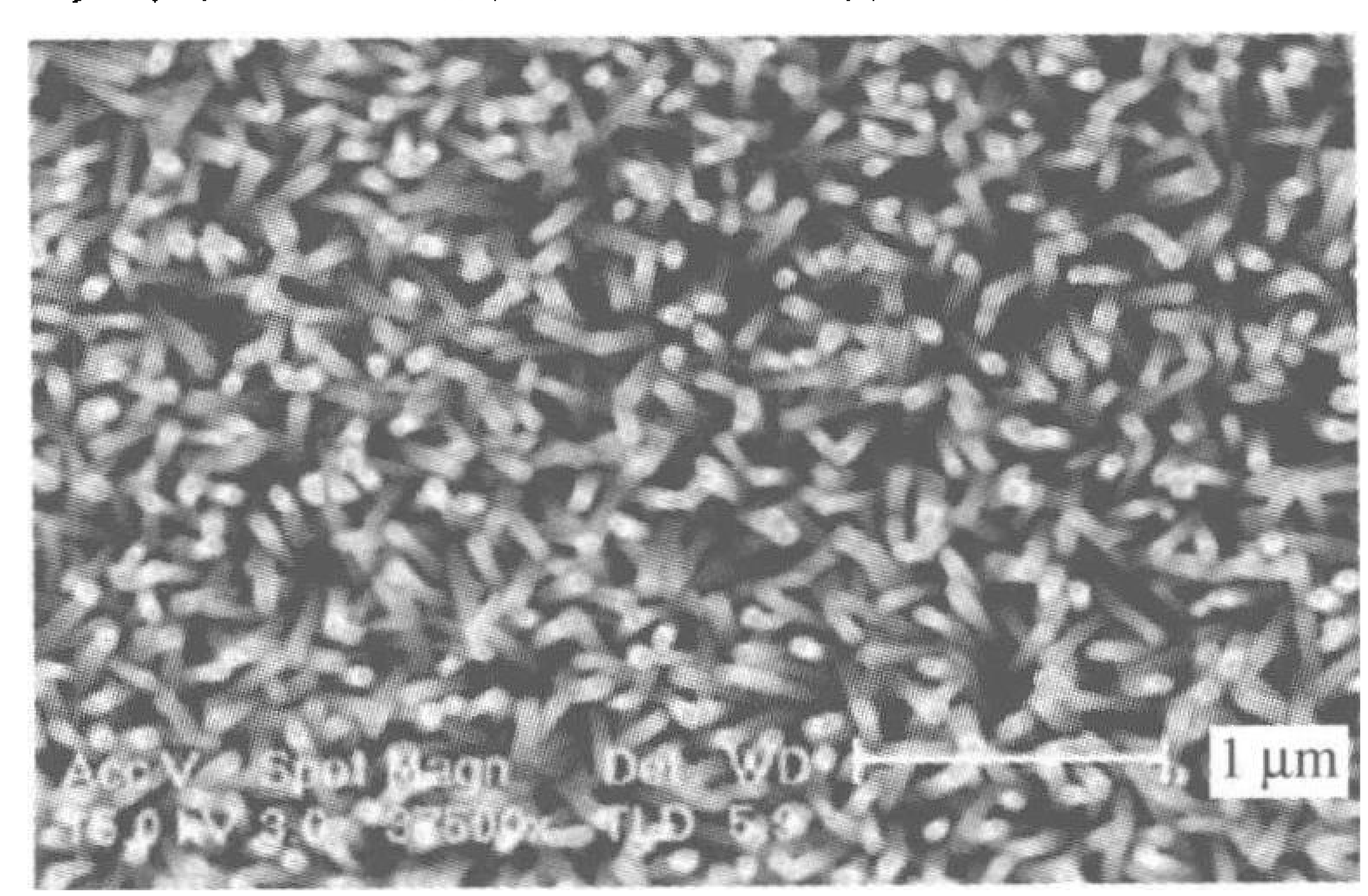


图 11-32　p-Si/n-ZnO 纳米线的 SEM 形貌像

峰，这说明高结晶质量的单晶 ZnO 纳米线是沿 c 轴晶向生长的. 而 X 射线能量色散谱(energy dispersion X-ray spectroscopy，简称 EDXS，或 EDX，或 EDS)(如图 11-34所示)证实了 ZnO 纳米线的元素组成为 Zn，O 两种元素.

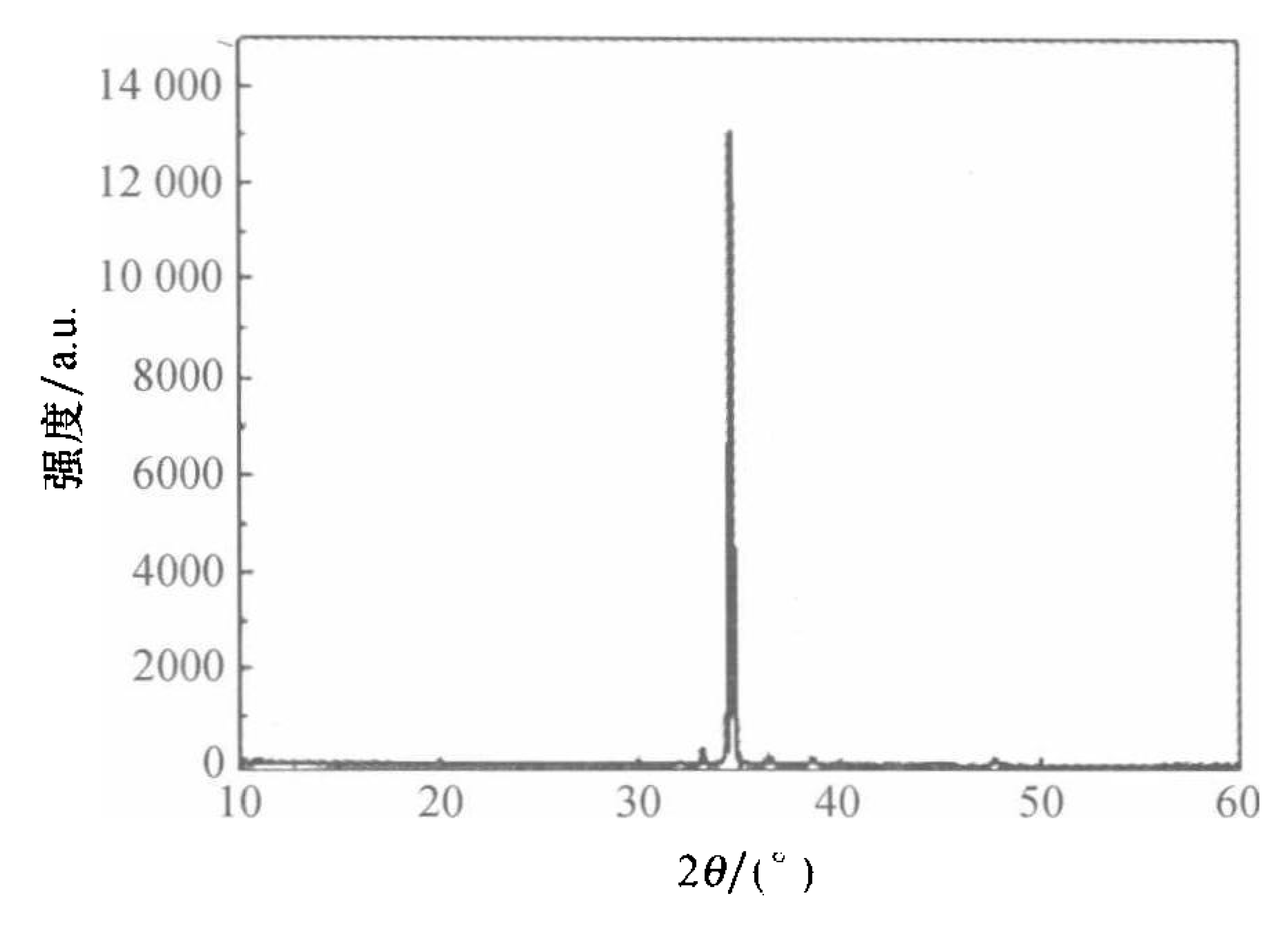


图 11-33 p-Si/n-ZnO 纳米线的 XRD 谱图

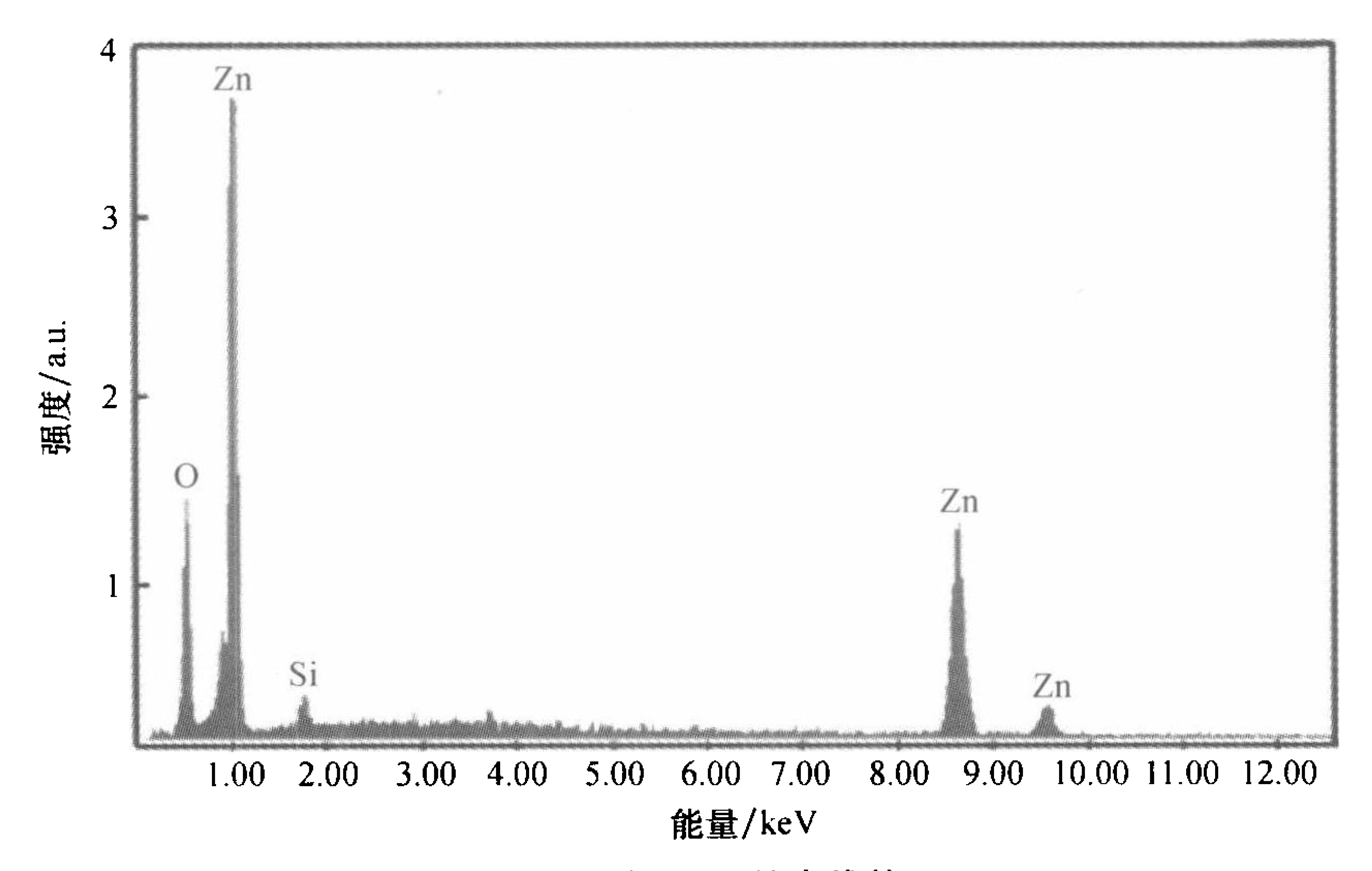


图 11-34 p-Si/n-ZnO 纳米线的 EDXS

构建的 p-Si/n-ZnO 纳米线阵列异质结的电致发光器件结构如图 11-35 所示. 异质结结构的电致近紫外发光谱如图 11-36 所示，不同电压激励下的电致发光谱上下平移了约 0.5 强度单位. 与图 11-25、图 11-30 相比较，位于 500 nm 附近的杂质峰已经微弱到可以忽略不计，位于 380 nm 的近紫外发光峰的强度随激励电压的增大而相应增强. 由于获得的 ZnO 纳米线阵列具有良好的结晶质量，因而具有较高的本征发光效率.

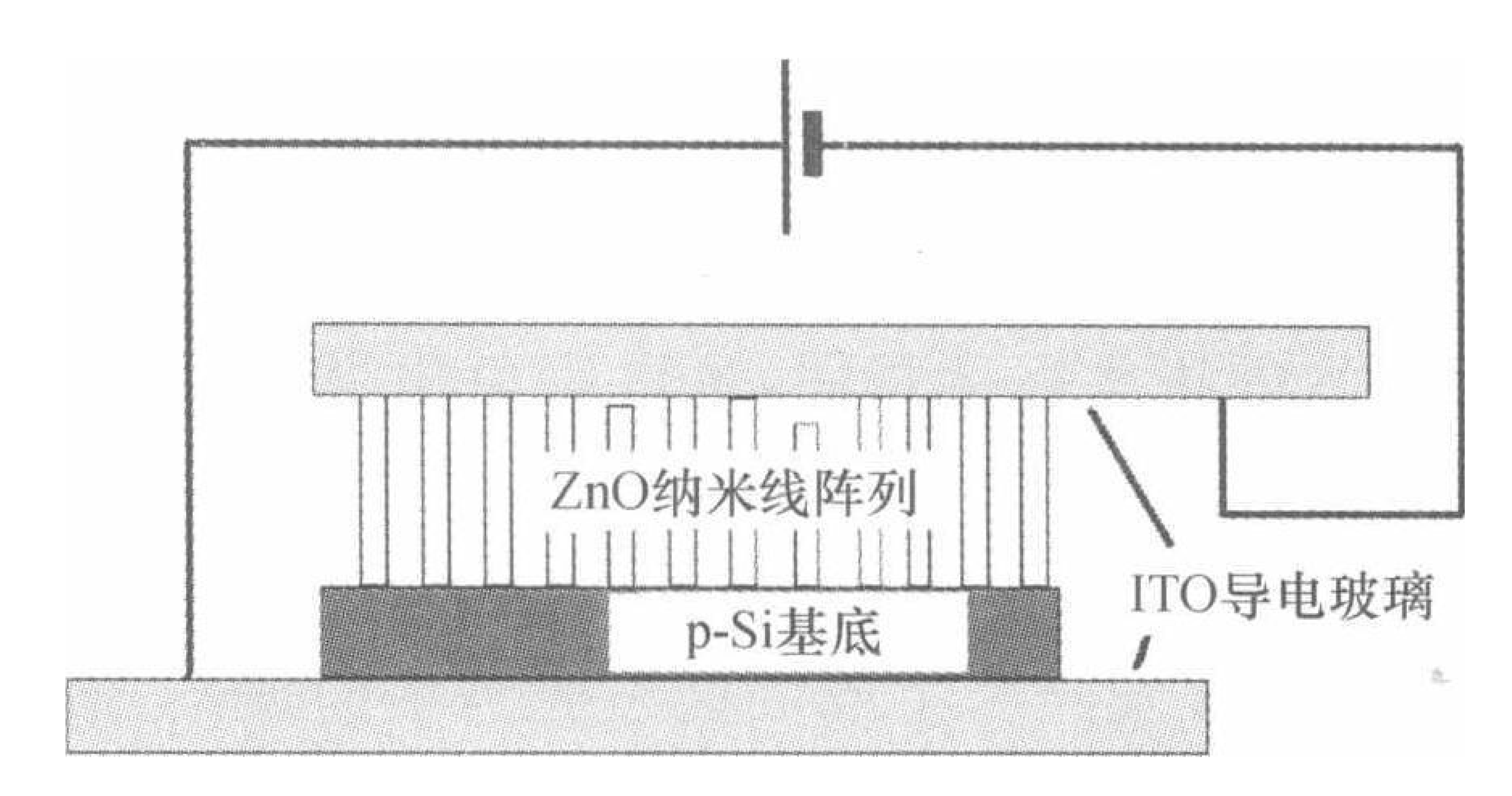


图 11-35　p-Si/n-ZnO 纳米线阵列异质结的电致发光器件结构示意图

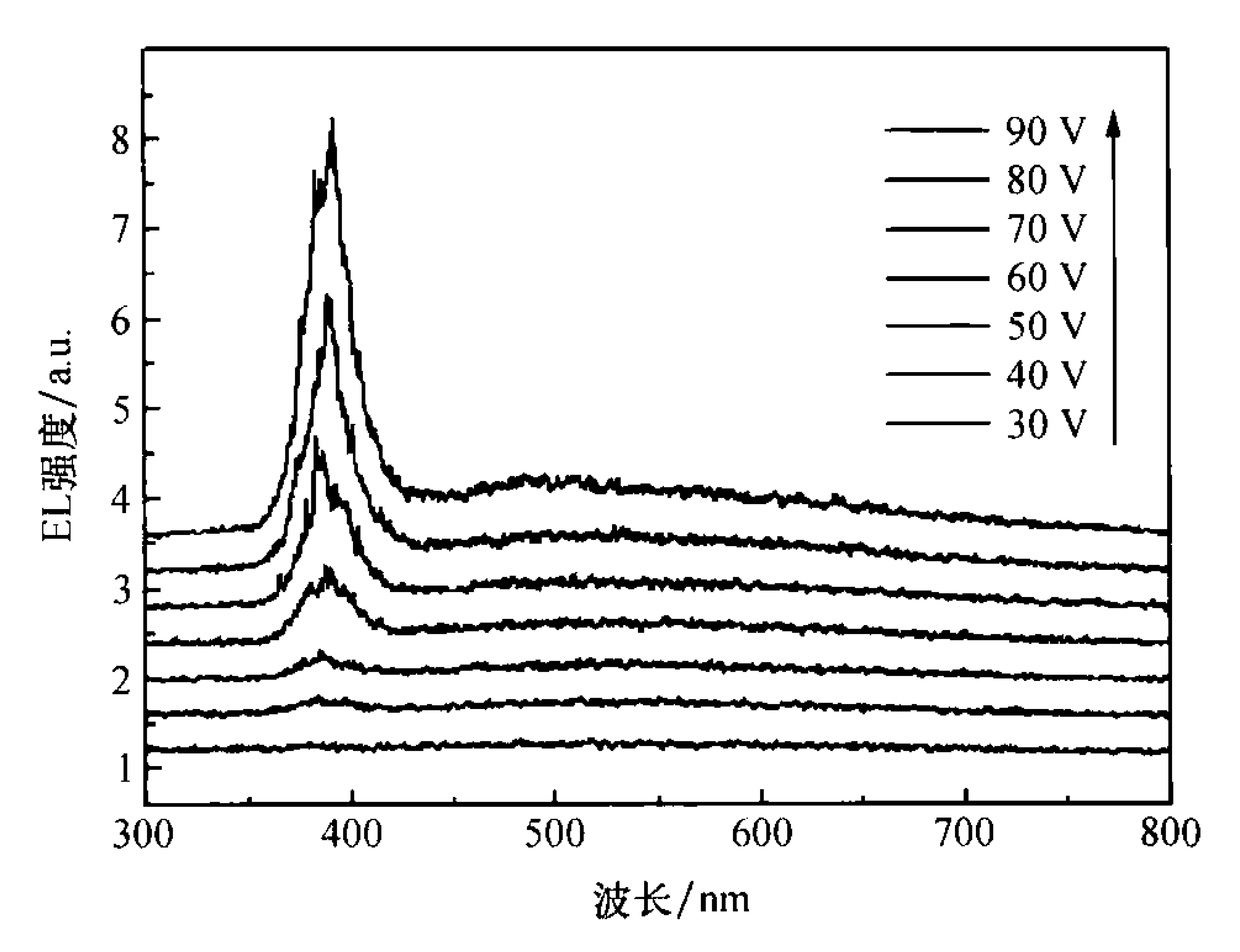


图 11-36　p-Si/n-ZnO 纳米线阵列异质结器件的电致近紫外发光谱

p-Si/n-ZnO 异质结能带图[75,76]如图 11-37 所示. 当正向偏压较低时,电子由 n-ZnO 流向 p-Si,而空穴由于势垒的存在,受到阻挡. 随着正向偏压的增大,势垒高度降低,空穴开始由 p-Si 注入 n-ZnO,相应地正向电流增大,随着正向偏压的继续增大,异质结的电致发光强度相应增强.

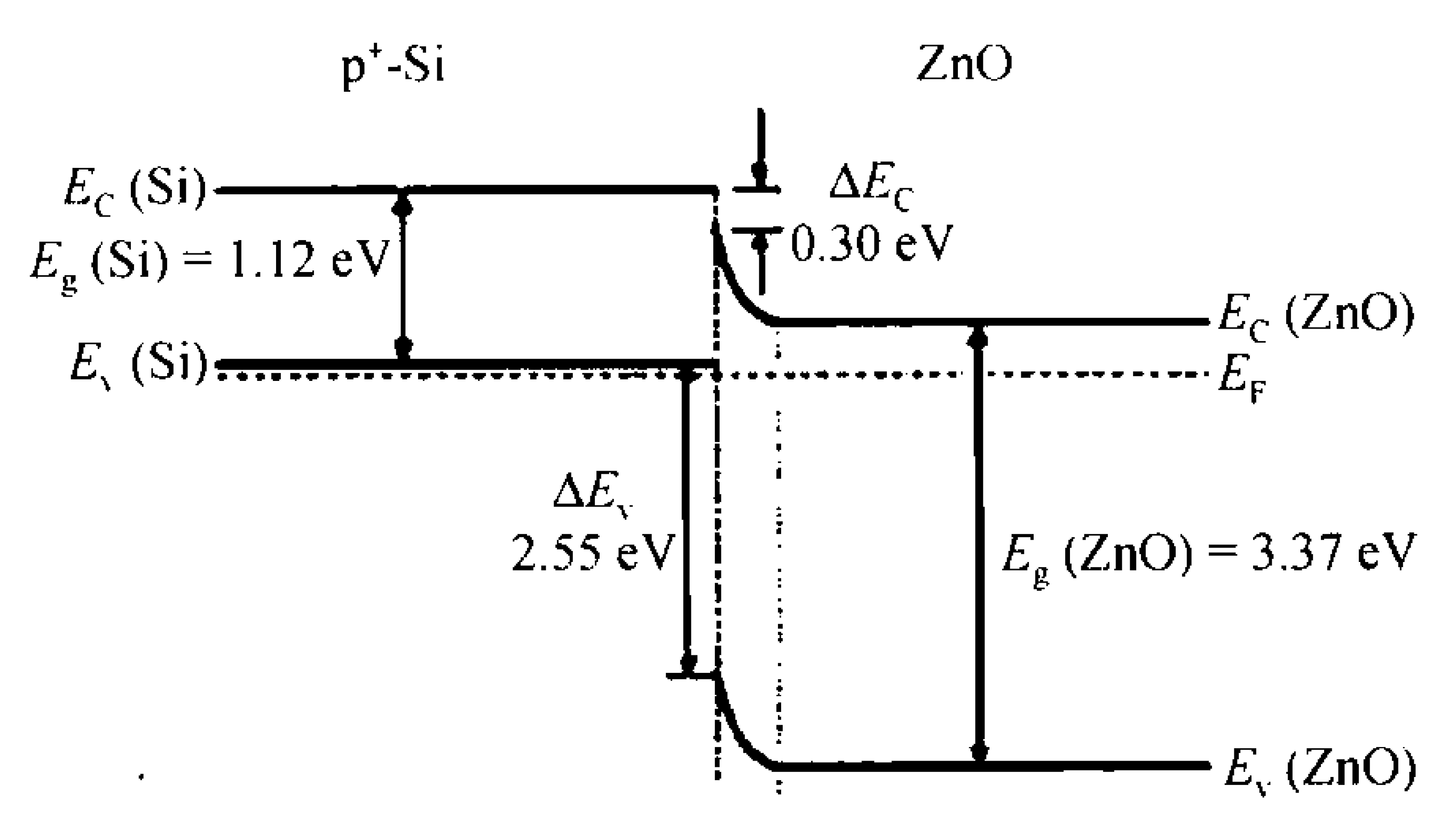


图 11-37　p-Si/n-ZnO 异质结能带图

11.4.2 N-In 共掺杂 p-ZnO 薄膜/n-ZnO 纳米线同质结的电致发光

同质 p-n 结结构可以最大程度地消除界面态——发光陷阱；同时，同质结能带结构中电子和空穴注入的势垒高度相同，可以避免相当一部分对发光没有贡献的传导电流；而且，如果辐射复合在结的 p 区和 n 区都发生，由于其材料相同，禁带宽度一致，对于发射光谱不会引入新的杂质成分. 当然，在实际应用中，由于材料掺杂的不对称，一般会造成 p 区发光为主或 n 区发光为主的现象；但是，相对于界面态的消除而言，这方面的影响不是主要因素.

宽禁带材料电致发光器件制造的难点就在于良好掺杂的实现，宽禁带材料往往存在自补偿效应. 所谓自补偿，是指如果在材料中掺进施主，晶体内就会出现具有受主性质的空位和它补偿；如果掺进受主，晶体内就出现具有施主性质的空位跟它补偿. 自补偿效应是不易做成两性材料的主要原因，但不是唯一的原因. 另外还有其他要注意的因素，例如：① 所需杂质的浓度不够大，不能压倒另一种反型杂质的影响；② 杂质本身既是施主又是受主，这也是一种自补偿；③ 有的杂质和材料中的偶然杂质相结合，形成中性物.

制备的 ZnO，不论是薄膜还是纳米线，初始时都是 n 型半导体；它是宽禁带材料，若要改性为 p 型是有难度的. 关于 p 型掺杂 ZnO 困难的原因，有多种理论，一般认为在 p 型掺杂的情况下，材料形成施主类型缺陷的能量很低，导致较严重的自补偿效应，抵消了 p 掺杂的作用[77]；同时 ZnO 中受主能级一般较浅，不容易热激发得到空穴；更加上 ZnO 中受主杂质的溶解度偏低[78]，也使 p 型转变难以实现. Yamamoto 等[79]理论计算了 ZnO 掺杂的“单极性”现象，认为 n 型掺杂会导致马德隆(Madelung)能降低，而 p 型掺杂则导致马德隆能升高，故而 p 掺杂元素的活性较差. 他们进一步分析了 n 型 ZnO 和 p 型 ZnO 的电子结构，以及各种掺杂元素的马德隆能，认为Ⅲ族元素掺杂能降低马德隆能，而 N 掺杂提高了马德隆能. 计算表明 ZnO 的形成焓比 ZnN 高，故 N 难以进入；但是用 Ga，Al 和 N 的共掺杂形成的 GaN 和 AlN 的结合能(分别为 2.24 eV 和 2.88 eV)要大于 ZnO 的结和能(1.89 eV)，说明可以采用共掺杂的办法来提高 N 的溶解度[80].

ZnO 的 p 型掺杂元素可以有Ⅰ族(Li，Na，K 等)和Ⅴ族(N，P，As 等)元素. 其中Ⅰ族元素形成的受主能级较浅；和形成替位原子相比，它们更倾向于形成填隙原子，成为施主杂质[81]. 而Ⅴ族元素中除 N 以外的 P，As 等元素，和 O 元素原子半径相差较大，会严重影响晶格质量，产生大量缺陷[82]. 故而一般认为 N 元素是较好的 p 型掺杂元素. 采用的 N 源有 N_2，NO，NO_2，NH_3 等，一般采用的技术有 MBE、磁控溅射、CVD、离子注入等. 在以 N_2，NH_3 为 N 源的报道中，一般认为自补偿效应比较严重，而如果增加氧源(如反应气体中的 O_2，H_2O 等)的含量则又造成 N 元素

溶解度下降[83~85]. 这类方法报道的掺杂结果均不理想，掺杂载流子浓度一般在 10^{17} cm^{-3}以下，载流子迁移率也都很小[小于 5 cm^2/(V·s)]. 而 NO 和 NO_2 中的 N 元素和 O 元素活性较高，在等离子增强和反应溅射沉积的时候采用它们作为 N 源和 O 源，能有效提高 N 的溶解度和减小自补偿效应[86~88]. 此外，采用离子注入的方式能强制提高 N 的溶解度，但是注入离子不易活化[89]. 总的来说，N 元素单独掺杂的报道虽然很多，但是也有很多报道声称这些实验结果难以重复[90,91].

在共掺杂方面，Al-N，Ga-N，In-N 共掺杂的尝试均有报道. 实验上一般认为受主元素(N)和施主元素(Ⅲ族)之间的元素比在 2∶1 左右时，掺杂效果最好. 一般的掺杂方式主要是磁控溅射、CVD 以及喷雾热解法. 在报道的 Ga-N 共掺杂[92,93]中，Joseph 等[93]在优化实验参数后甚至得到了高达 1×10^{21} cm^{-3}的受主浓度，电阻率为 6×10^{-3} Ω·cm. 但是也有其他报道声称，虽然确定 Ga，N 元素掺杂成功，但是没有观察到 p 型转变[94]. In-N 方面比较成功掺杂的报道是有关超声喷雾热解法的[95~97]，曾得到受主浓度 2.44×10^{18} cm^{-3}，电阻率 1.7×10^{-2} Ω·cm 的 p 型 ZnO 薄膜[97]. 喷雾热解法也被用于制备 Al-N 共掺杂[98,99]，和磁控溅射的 Al-N 共掺杂[100].

1. 超声喷雾法制备 In-N 共掺杂的 ZnO 薄膜

对于共掺杂来讲，Zn，O，In，N 源需要同时引入，如果排除作为气氛的氧，则至少需要控制三个反应源. 通常的 CVD 设备如管式炉，要做到同时控制三路反应源是非常困难的. 超声喷雾法的思路是：将前驱体的水雾作为载体，直接把所有反应物送到反应室内；在水雾接近基底的时候，温度梯度极大，几乎同时将三种反应源释放，这样一来就容易对反应源的相对比例和流量进行控制(只要控制前驱体的配比即可). 也就是说，能省掉设备中最昂贵的部分——复杂的源控制系统，极大地降低成本. 当然如果追求 p 型薄膜的质量，则超声喷雾法并不可取，因为超声喷雾法沉积速度过快，形成的是颗粒膜，质量欠佳；但是在我们的实验中，目的仅仅是形成 p 型薄膜，并不期望发光在薄膜这一侧发生，故其质量要求也就可以放宽.

孙晖[101]进行了超声喷雾法制备 In-N 共掺杂的 ZnO 薄膜实验. 超声喷雾法中 Zn 源选用 $Zn(CH_3COO)_2$，以纯 O_2(或空气)作为 O 源兼载气携带 $Zn(CH_3COO)_2$ 溶液水雾进入反应室. 而作为 N 源的 CH_3COONH_4 和作为 In 源的 $In(NO_3)_3$ 在高温下分别分解并放出 NH_3(事实上，真正的 N 源是 NH_3)和 In 原子对 ZnO 进行共掺杂. 一般来说 N—H 键的键能为 357 kJ/mol，易于活化；同时还可以通过 H 元素的钝化作用提高 N 受主的固溶度，即 H 可以中和 N 受主产生的空穴. 一般认为 H 处于 ZnO 中的间隙位，并形成 Zn 与 N 的桥键 Zn—H—N，改善了由于 Zn—N 键形成能高而导致的 N 的低固溶度. H 的钝化作用还弱化了 N 缺陷间的静电排斥作用，从而进一步提高了 N 的固溶度. 此外，由于 H 原子体积小，比 Zn 原子更易处

于间隙位置,所以降低了 Zn 缺陷的浓度,弱化了其自补偿效应,提高了 N 掺杂效果.但是该 p 掺杂的实现对温度敏感,只有在合适温度下才能保证 N—H 键在掺杂前不会断裂,又保证掺杂后有足够的能量使 N 活化,从而有效地发挥其受主作用.

超声喷雾热解设备主要包含以下部分:雾化器(超声雾化,产生前驱体雾气)、导气通路(通导雾气进入反应室)、反应室、电热基台、电子探测及温控系统,图 11-38 为系统的结构示意图.雾化器采用医用的鱼跃 402A 型,在最大功率下恰好可以产生适量的雾气.由于导气通路要与反应室相连接,而反应室温度较高,雾化器本身配置的塑料导管不能承受,故选用耐高温的硅胶软管替代,实际使用效果良好.考虑到维持基片清洁的问题,基片台应位于反应室上方,以避免灰尘的降落,特别是反应过程中可能发生的冷凝反应液的滴落.温控系统采用普通电子智能调节器即可.

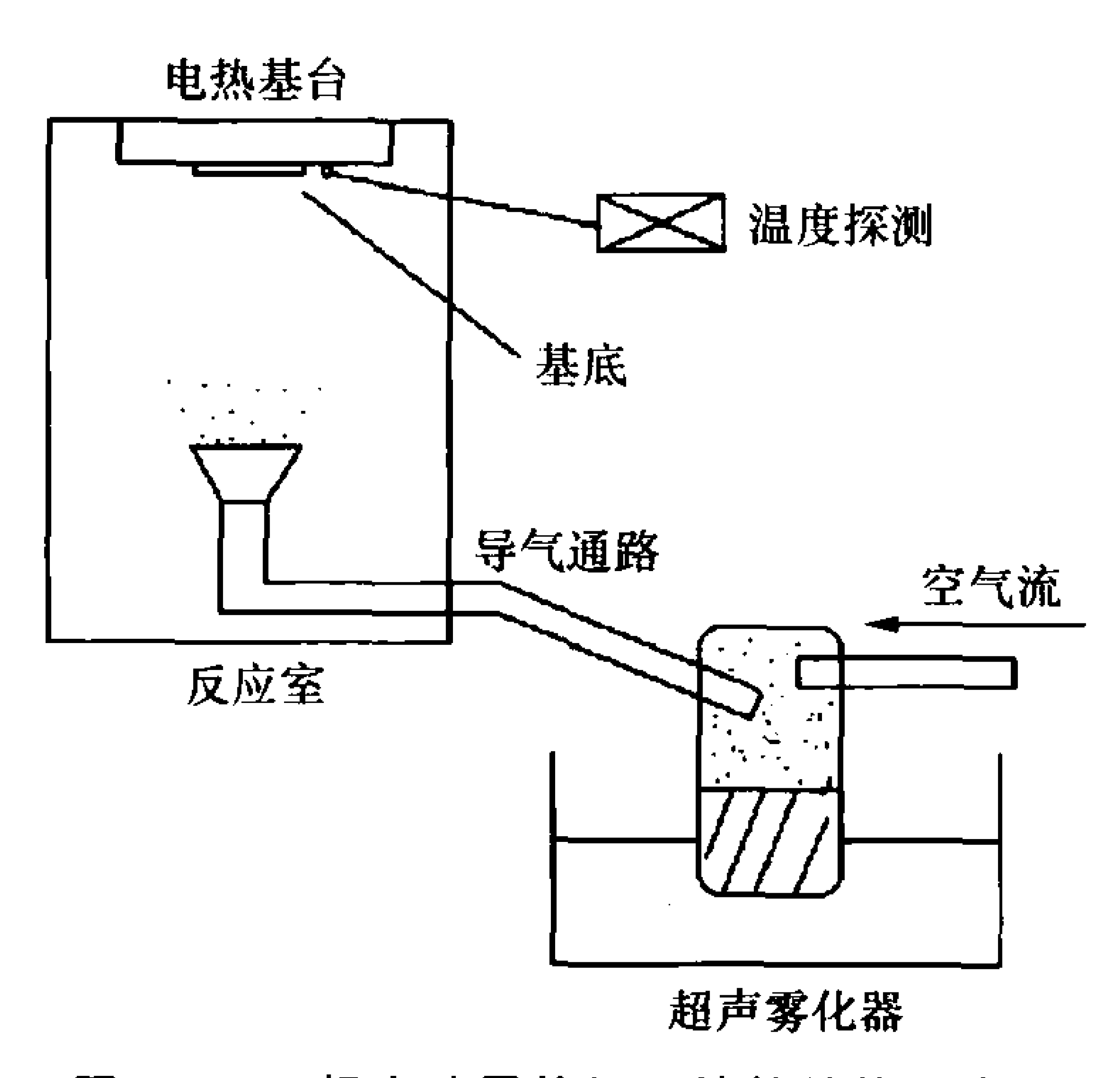


图 11-38 超声喷雾热解系统的结构示意图

在经过参数的调整及优化后,采用了如下的生长工艺条件进行 N-In 共掺杂 p-ZnO 薄膜的制备:生长基片采用抛光 Si(100)片,经过清洗后固定于基片台上;反应前驱体溶液以三种水溶液混合配制(0.5 mol/L 醋酸锌,2.5 mol/L 醋酸铵,0.5 mol/L 硝酸铟),前驱体溶液中 Zn,N,In 的元素比例控制在 1∶3∶0.05;待基片温度升至 420 ℃后,开启雾化器并通入纯 O_2 载气,载气裹挟着前驱体水雾进入反应室,反应时间一般设定为 30 min;反应结束后先关雾化器,继续通入载气以避免基片温度上窜(反应过程中基片表面由于释放大量热汽化水和分解反应源,实际温度远低于探头的 420 ℃)过高导致 N 受主失活,待自然降温至室温后,停止通入载气并取出基片.

2. N-In 共掺杂 p-ZnO 薄膜的表征

图 11-39 为 N-In 共掺杂 ZnO 薄膜的 XPS 谱图,图 11-39(a)为 In 的特征谱峰

(其中阴影部分为In_{3d}电子峰),图11-39(b)为N_{1s}电子的特征谱峰.制备的薄膜中,主要有Zn,O,N,In,C五种元素,它们所占的元素百分比分别为48.76%,47.40%,1.43%,0.59%和1.82%.此结果表明,获得的薄膜中成功地掺入了N和In元素,但同时出现了并不期望的C元素,这应当与前驱体溶液为醋酸盐有关.分析N_{1s}峰成分可知,N以两种化学状态存在于ZnO薄膜中,一种结合能小的(约占80%),另一种结合能稍大(约占20%),前者与N—Zn键相关,后者则与N—O键相关.如果只考虑与N—Zn键相关的N,那么N成分占总原子数的1.14%,恰好接近于In成分0.59%的两倍(1.18%),而这个比例正是共掺杂理论所期望得到的.由图11-39可以确定,N,In两种元素已成功掺入ZnO薄膜,其中大部分N元素还与Zn形成结合,成为O的替位原子;同时可以期待,大部分N元素形成受主-施主-受主三聚体,可以提供空穴.

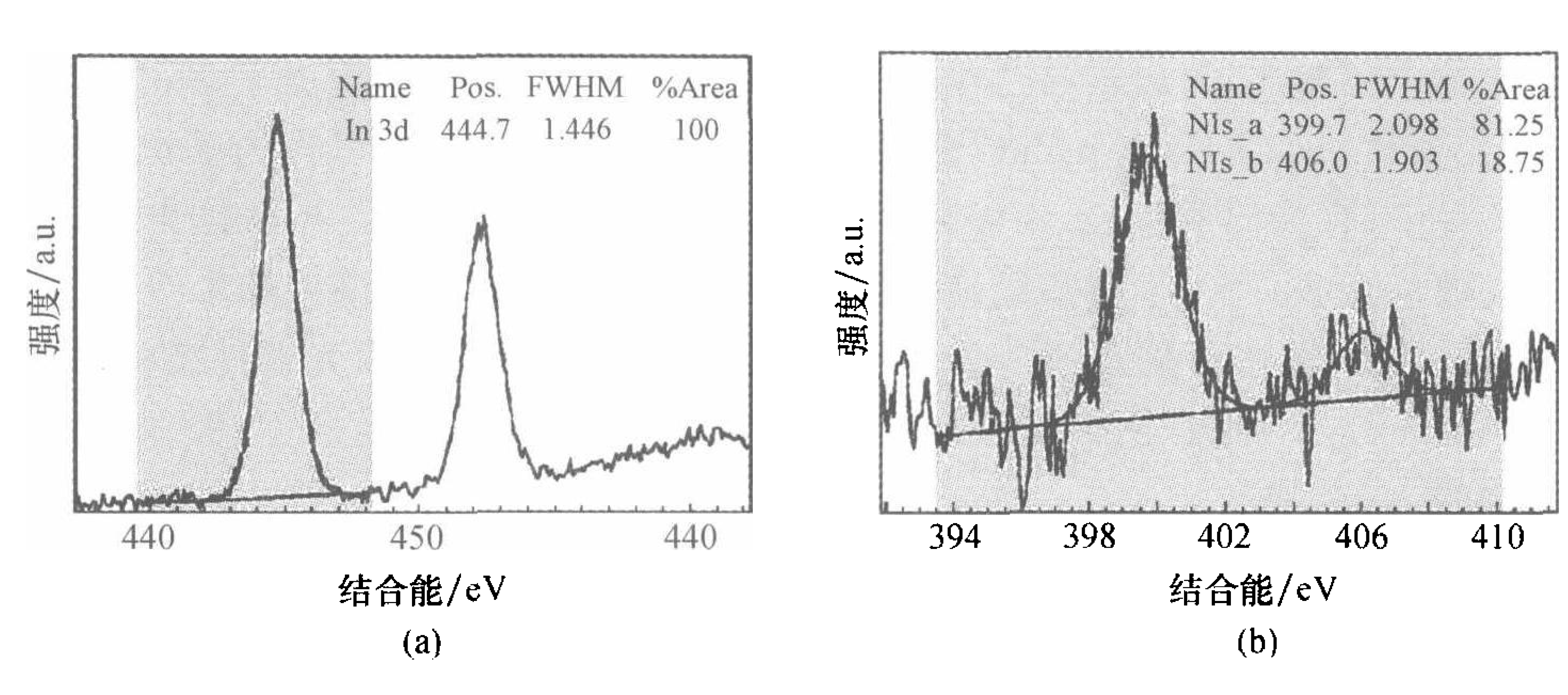


图11-39 N-In共掺杂ZnO薄膜的XPS谱图

(a) In峰;(b) N_{1s}峰

我们的目的是获得p型的ZnO薄膜,虽然XPS可以确定N,In元素的成功掺入,甚至确认N元素与Zn形成结合,但是要判断薄膜的多数载流子符号,还需要传统的其他探测方式,最常见的方法是霍尔效应(Hall effect)测量.当磁场作用于半导体中的载流子时,载流子受到洛仑兹力的作用产生横向电位差,根据横向电位差的符号,就可以得知载流子的符号;根据其大小,可以进一步得知载流子的浓度以及迁移率等信息.实验上一般采用固定磁场,利用改变传导电流的四电极法进行测量,要求四电极基本对称,全为欧姆接触.实验中会多次改变电流,所以要求有可靠的欧姆接触,这对最终结果的获得十分重要,样品采用真空蒸积的Au电极作为接触电极,一般呈现良好的欧姆接触特性.经过霍尔测量,得到的结果为:电阻率$1.7\times10^{-1}\ \Omega\cdot cm$,载流子迁移率$48.3\ cm^2/(V\cdot s)$,载流子浓度$7.6\times10^{17}\ cm^{-3}$,载流子符号为+,即p型的空穴导电.

另一种判断半导体载流子符号的重要测量方法是塞贝克效应(Seebeck effect)

测量.通常状况下导体内部的载流子是均匀分布的,但是当导体两端温度不同时,在导体内部出现温度梯度,处于热端的载流子就具有较大的动能,趋于向冷端扩散并在冷端堆积,使得冷端的载流子数目多于热端.同时,电荷在冷端的堆积致使导体内建立一个自建电场,以阻止热端载流子进一步向冷端扩散.到达平衡时,导体内无静电荷定向移动,此时在导体两端形成的电势差即为塞贝克电势[102].对于半导体而言,塞贝克系数 $\alpha=V/\Delta T(\Delta T\rightarrow 0)$,其中 V 为塞贝克电势,ΔT 为导体温度梯度,塞贝克系数的符号反映了载流子的符号.对样品进行塞贝克效应测量,得到了正的塞贝克系数(34 μV/K),从而从另一方面也证实了 N-In 共掺杂 ZnO 薄膜为 p 型的空穴导电材料.

3. ZnO 纳米线同质结发光器件的构建

获得了 p-ZnO 薄膜为构建 ZnO 纳米线同质结发光器件打下了基础,以 p-ZnO 薄膜作为生长基底,再以液相法生长 ZnO 纳米线,这样就自动构成了 ZnO 的同质结,生长参数如前文所述.p-ZnO 薄膜为颗粒薄膜,其小颗粒即可作为 ZnO 纳米线的生长种子,且为同质生长,不需要经历甩布晶核的工艺过程;在生长结束后,由于纳米线数量众多,产生了体积效应,纳米线的取向趋同,生长结果为纳米线阵列,如图 11-40 所示.图中可见到众多 ZnO 纳米线的平整端面.电致发光器件结构示意如图 11-41 所示,上电极(阴极)采用 ITO 玻璃紧压的方式,而下电极(阳极)则选用真空蒸镀的 Au 电极.

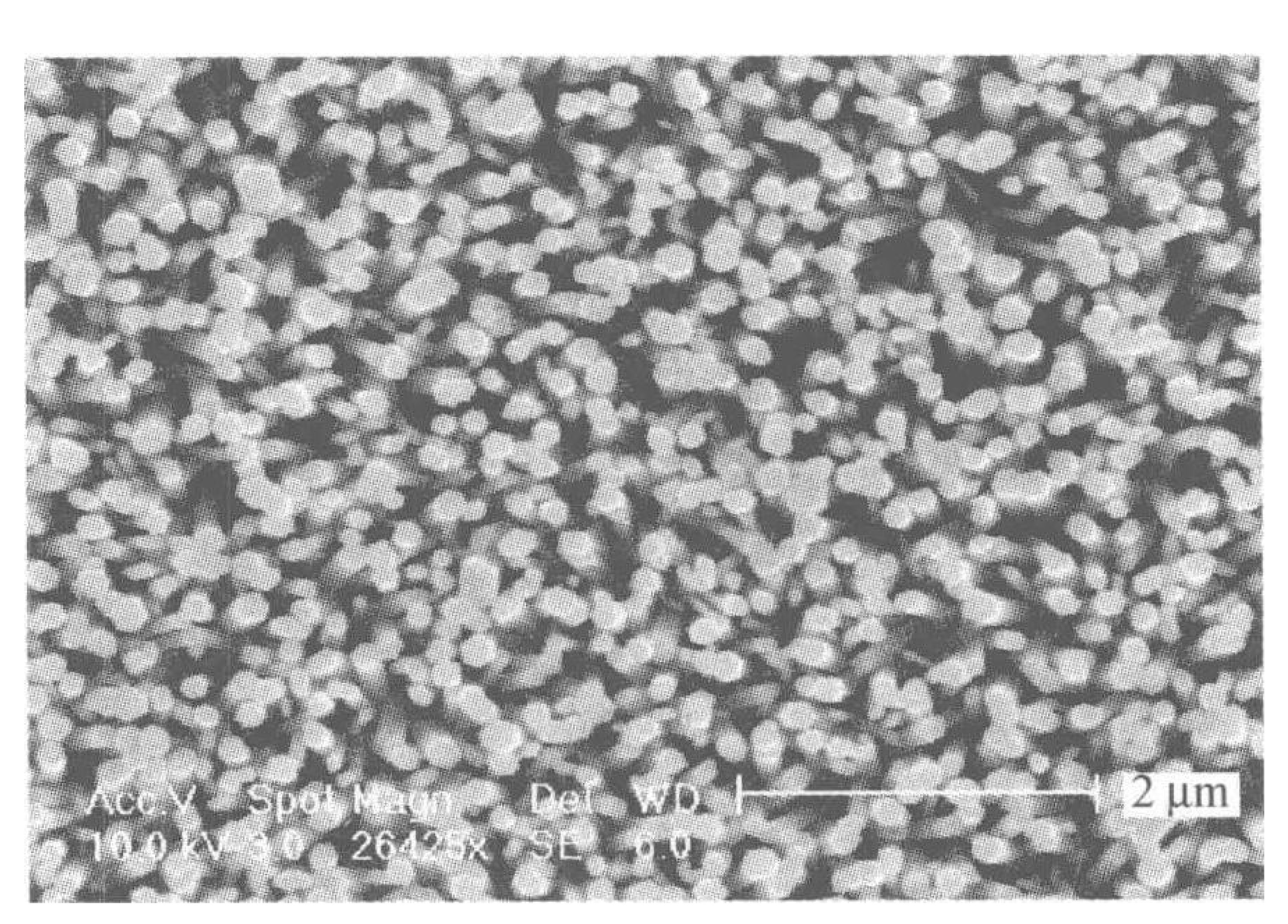


图 11-40 以 p-ZnO 薄膜为基底生长的 ZnO 纳米线阵列的 SEM 形貌像

实验中,ZnO 纳米线生长之前要先蒸镀下电极,以避免基底在水热法生长中受到污染,影响电极的接触.由于液体表面张力对电极薄膜有一定破坏作用,Au 电极蒸镀完成后以水热法生长时,要将镀有电极的部分留在溶液之外,一般应离开溶液液面一段距离,生长后认真冲洗.紧压上电极的方法与前述相同,要注意受力的平均和避免横向受力.

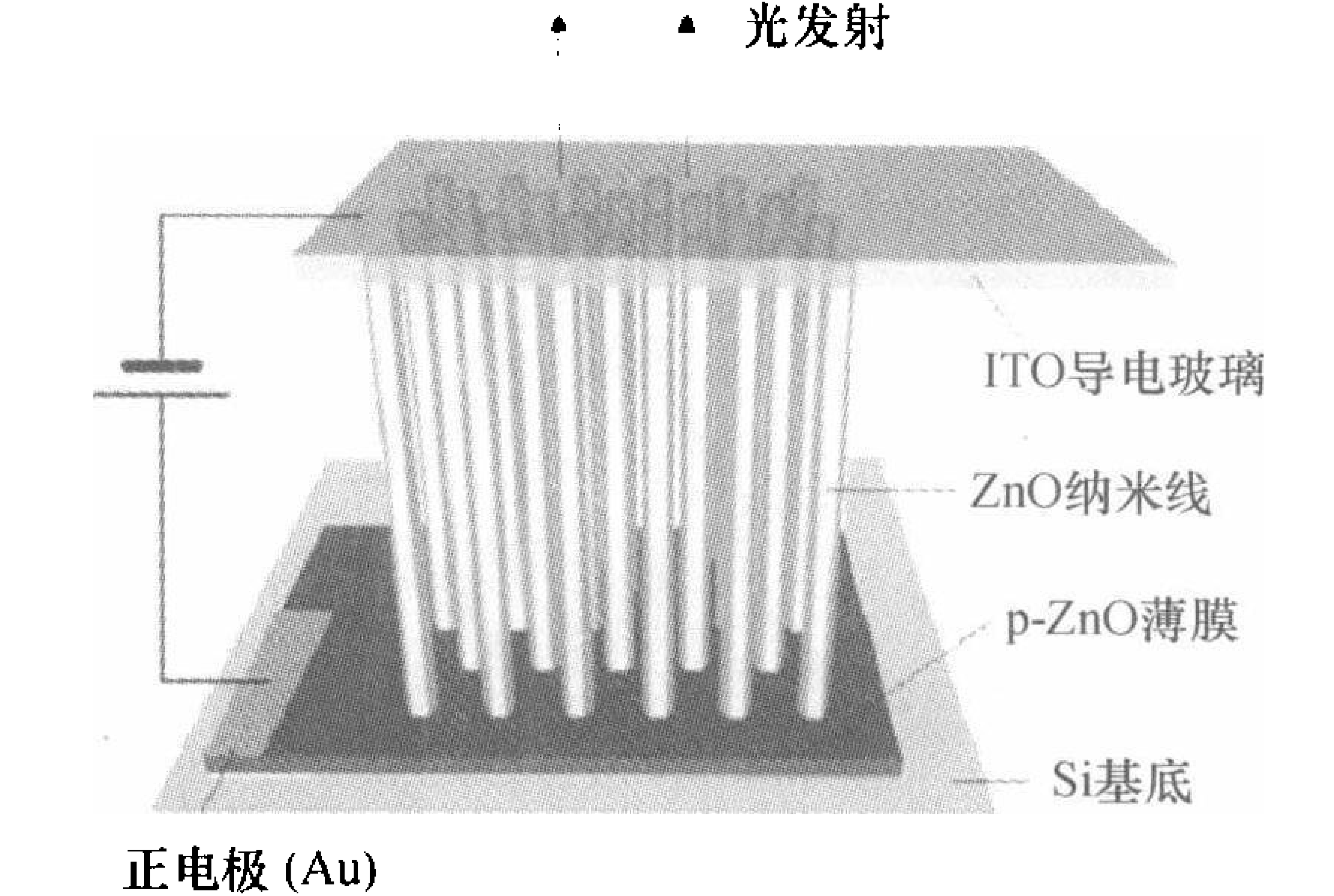


图 11-41 p-ZnO 薄膜/n-ZnO 纳米线同质结发光器件的结构示意图

4. N-In 共掺杂 ZnO 纳米线同质结的电致发光

连接电子注入源的 ITO 导电玻璃为电子导电型材料，而 ZnO 纳米线虽然为 n 型，但是其载流子浓度和迁移率均小于 ITO 薄膜，故容易得到 ITO 膜层的电子注入，整个器件构成了一个 n^+-n-p 型器件，体现出典型的二极管整流特性. 图 11-42 为同质结器件的 *I-V* 特性曲线，从图中可以看出器件反向截止良好，正向开启电压在 3～4 V 之间，符合 ZnO 同质结的能带结构(禁带宽 3.3 eV).

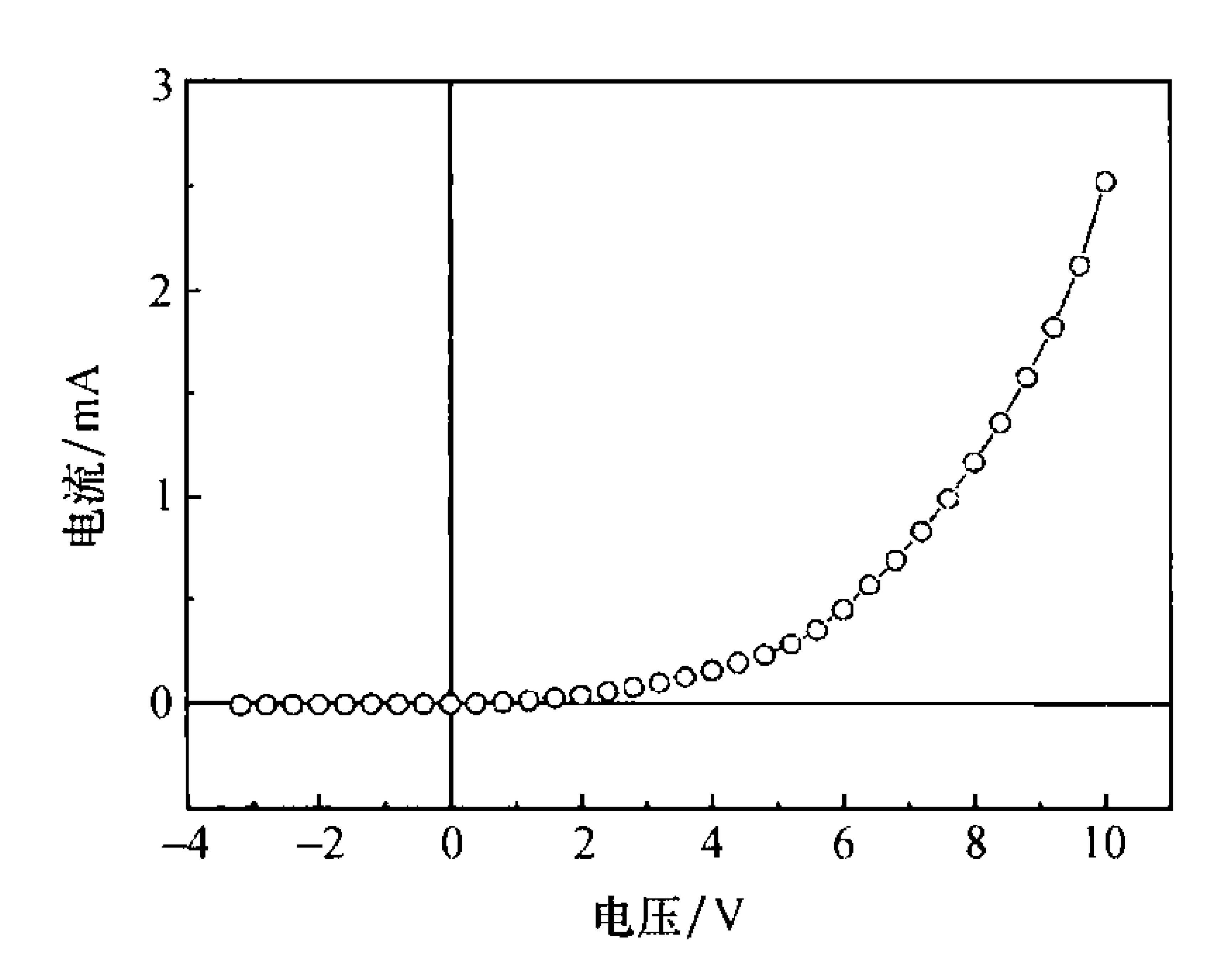


图 11-42 ZnO 纳米线同质结的 *I-V* 特性曲线

图 11-43 中给出了同质结器件在不同正向驱动电压下的电致发光谱. 图中我们可以看出在 10 V 时器件已有明显发光，包含有激子辐射的 386 nm 近紫外光峰和与杂质能级相关的可见光带(470～630 nm)；随着电压增大，两部分光均迅速增强，图中可以看出发光强度的增大和电压并非线性关系. 其可见发光可以在暗室下由肉眼观测到，发光面成不规则斑点分布，这是由于 ZnO 纳米线的高度不一致，致


使 ITO 导电玻璃作为电极接触呈斑点状.

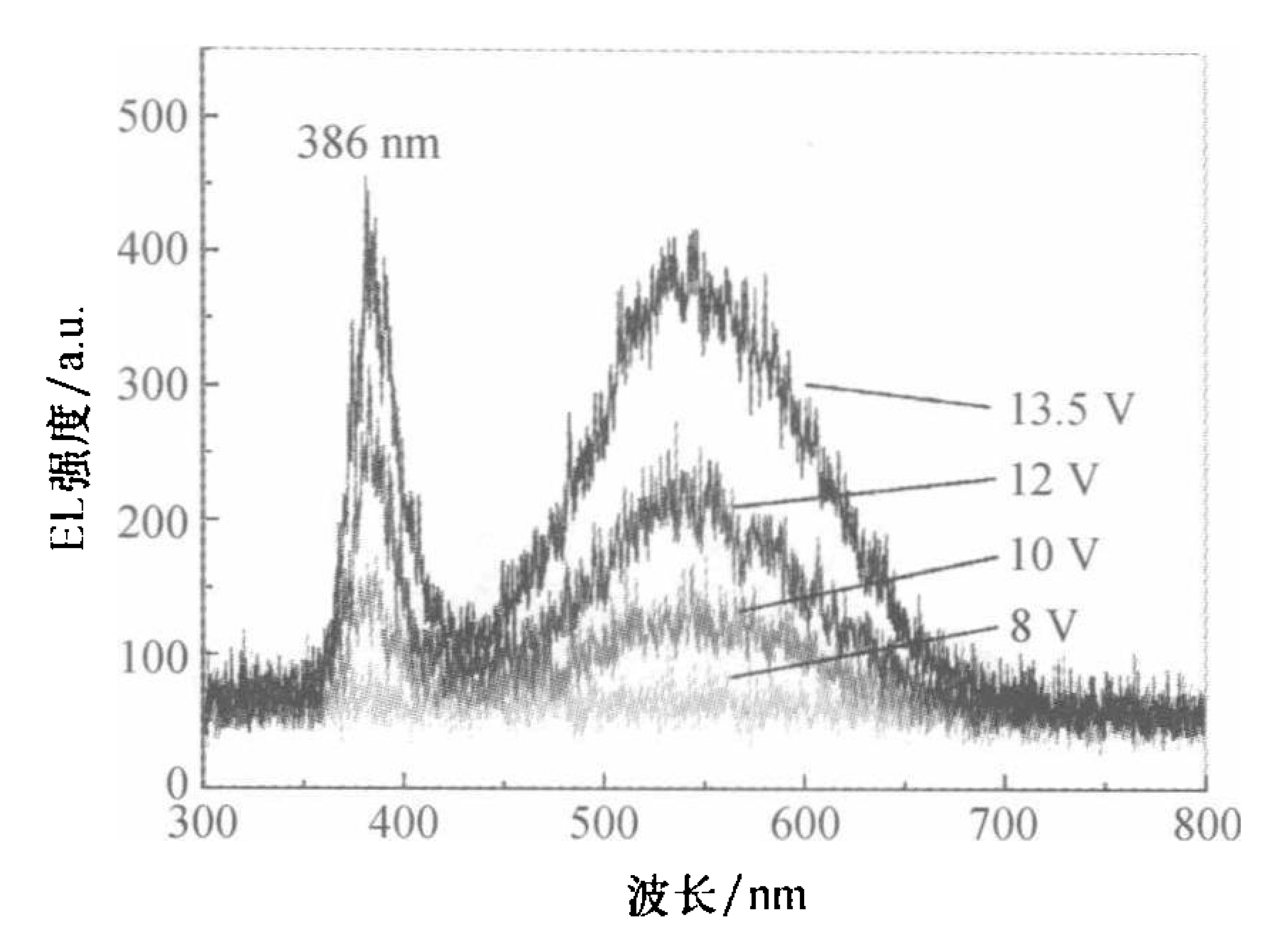


图 11-43 p-ZnO 薄膜/n-ZnO 纳米线同质结在不同电压下的电致发光谱

我们的目标是构建具有一定强度的 ZnO 本征近紫外发光器件,然而初步构建的同质结器件发光中具有相当部分的杂质能级相关可见光发射.为了提高器件的近紫外光组分,应该尝试更好的掺杂方法,改善 ZnO 纳米线的结晶状况,减少其内部缺陷,下一小节的 As 掺杂将使我们获得结晶质量好的 p 型 ZnO 纳米线.

11.4.3 As 掺杂 p-ZnO/n-ZnO 纳米线同质结的电致发光

若在一根 ZnO 纳米线的一端进行 As 的掺杂,另一端不掺杂,那么 ZnO 纳米线的一端是 p 型 ZnO,而另一端是 n 型 ZnO,就形成了完全匹配的 ZnO 纳米线同质结.张俊艳等[103]对 As 掺杂 ZnO 纳米线同质结的电致发光的研究取得了很好的结果.

1. As 掺杂 ZnO 纳米线阵列的制备

As 掺杂 ZnO 纳米线阵列是在管式电阻炉中采用化学气相沉积方法合成的. GaAs 作为生长 ZnO 纳米线的基底,在一定条件下 As 作为掺杂源向 ZnO 纳米线的一端热扩散形成 p 型 ZnO.

As 掺杂 ZnO 纳米线阵列的具体制备方法如下:GaAs 片经过在丙酮中超声清洗 2 h 后,用去离子水冲洗数遍,再用无水乙醇超声清洗 2 h,烘干后作为生长基底备用.将质量比为 1∶1 的 ZnO 粉和碳粉采用适量无水乙醇搅拌均匀后作为生长源置于炉内的中心温区,清洗干净的 GaAs 基底置于距生长源中心 13 cm 处,相对于生长源位于载气流的上游.利用真空泵将生长系统抽至 20 Pa 左右时,通入 95～98 mL/min 的 Ar 及 2～5 mL/min 的 O_2 作为载气,待气流稳定后,以 15 ℃/min 的速率将中心温区升至 900 ℃,并保持 2 h 的生长时间,真空腔室压强保持为 40 Pa.

反应完全后自然冷却至室温，取出样品. 样品还需要在有氧环境下 650 ℃退火处理 15 min.

影响 As 掺杂 ZnO 纳米线阵列同质结电致发光特性的因素除 ZnO 纳米线是否具有完整晶体结构、晶体质量（退火处理）高低与否、阵列定向性好坏与否等之外，另一重要因素是 As 掺杂浓度的控制是否恰到好处. 在固定退火温度时，若退火的时间少于 5 min，就会使由 GaAs 基底向 ZnO 纳米线热扩散的 As 的掺杂量不足，从而 p 型导电类型难以实现，这将影响电致发光的效率. 而退火时间过长则易使整根 ZnO 纳米线都受到 As 掺杂而违背构建 p-n 结器件的初衷.

2. As 掺杂 ZnO 纳米线阵列的表征

样品的场发射扫描电镜形貌像如图 11-44 所示，它清晰地显现了合成于 GaAs 基底上的 ZnO 纳米线阵列的形貌结构. 这些 ZnO 纳米线具有均一的直径和长度，它们的平均直径和长度分别为 70 nm 和 1.4 μm. As 掺杂 ZnO 纳米线阵列的晶相鉴定是通过采用单频 Cu 的 Kα 射线（λ=1.54 Å）在室温下获得的 X 射线衍射谱进行相应的分析，如图 11-45 所示，此谱图中显示了尖锐的(002)晶面的强峰，这说明高结晶质量的单晶 ZnO 纳米线是沿 c 轴晶向生长的.

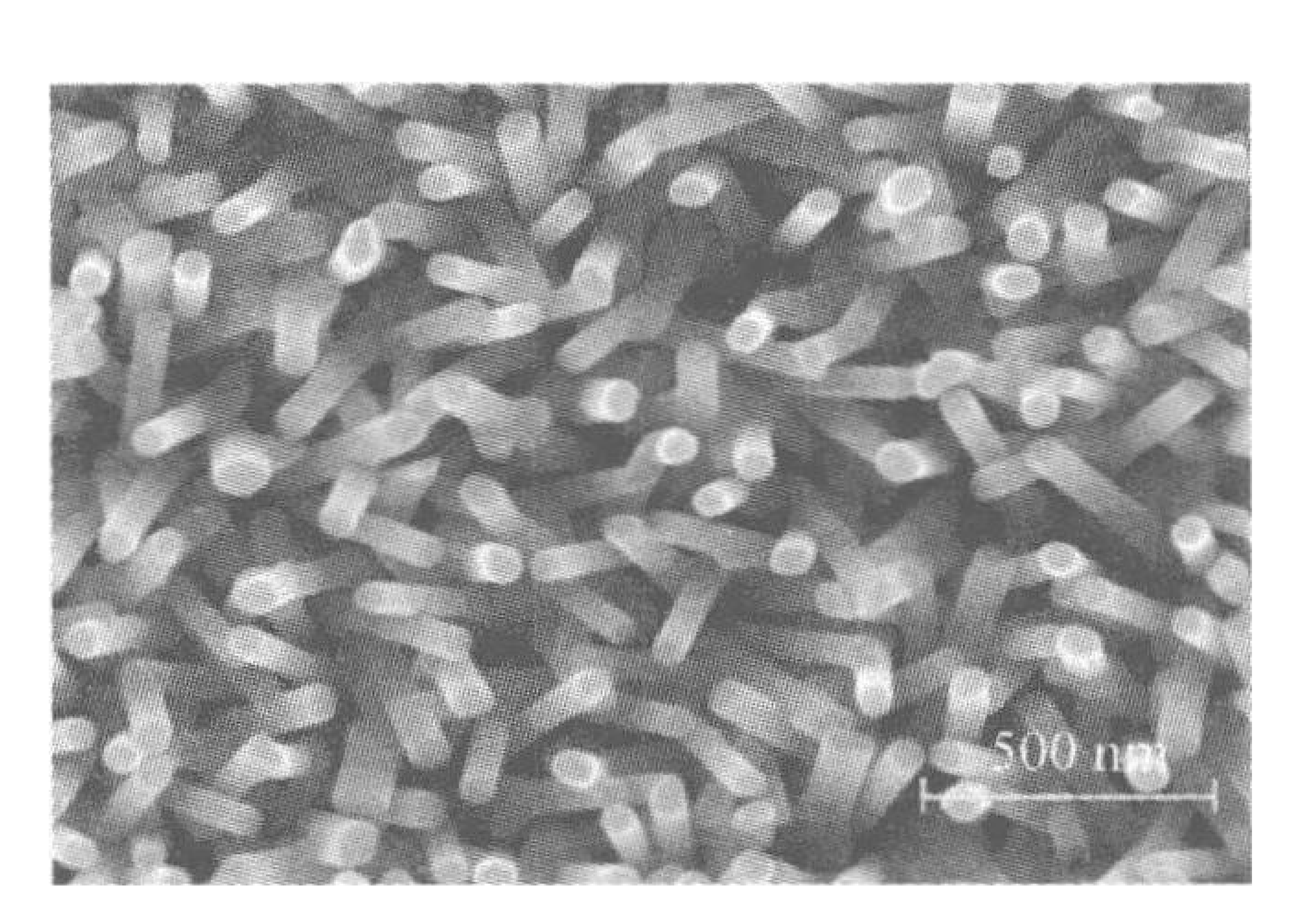


图 11-44 As 掺杂 ZnO 纳米线阵列的场发射扫描电子显微镜形貌像

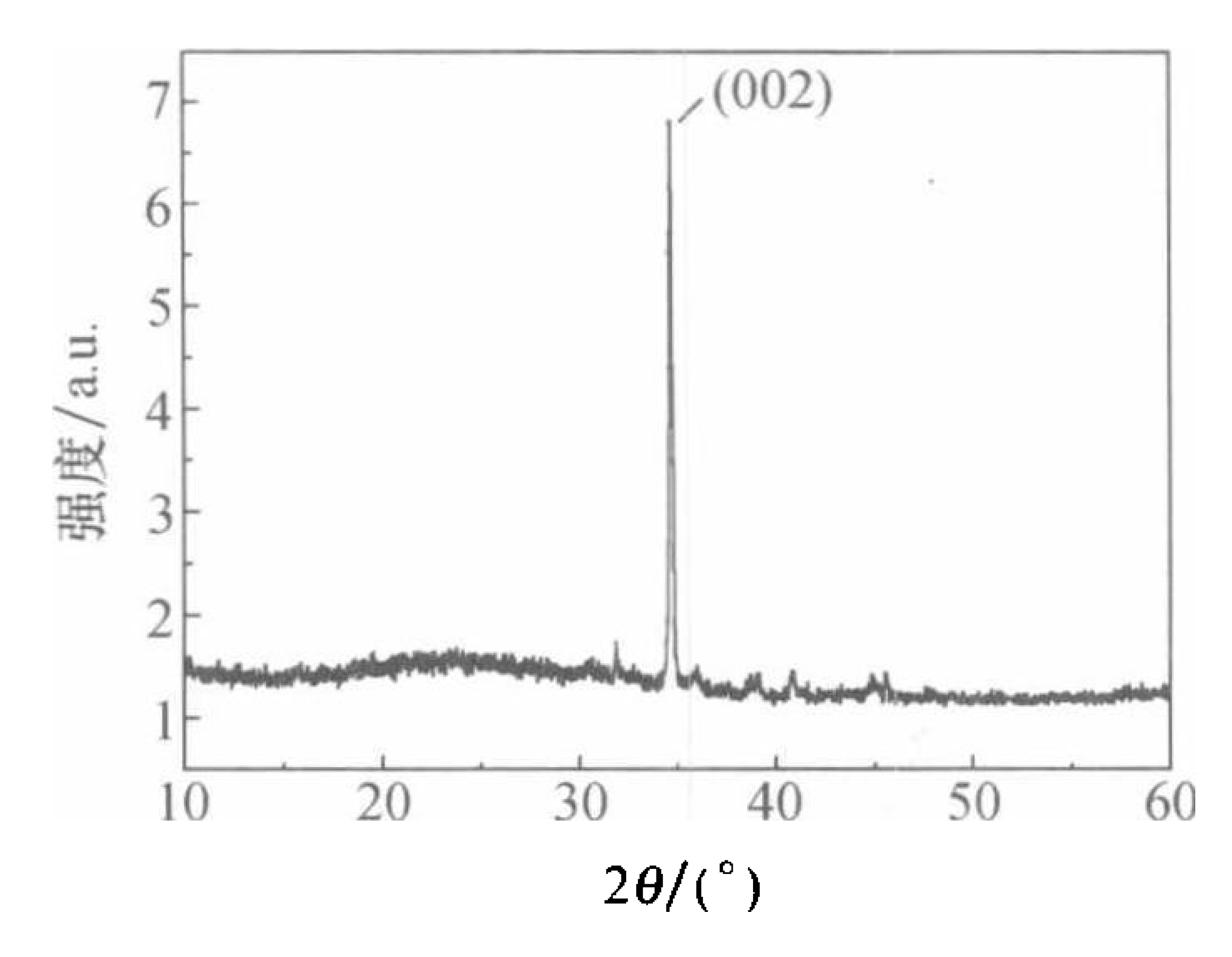


图 11-45 As 掺杂 ZnO 纳米线阵列的 XRD 谱图

受控的 As 掺杂过程决定了样品结构能否获得完美的近紫外电致发光. 通过分析 ZnO 中 As 的键合状态的 XPS 谱，Sun[104] 等认为在有氧条件下高于 550 ℃时，As—O 键断裂，而 As 以 As_{Zn}-$2V_{Zn}$（V 代表 Vacancy，空隙）受主化合物的形式存在，即 As 在 Zn 中以受主形态掺杂，Zn 形成 2 个空隙位，从而 ZnO 薄膜由 n 型导电类型向 p 型导电类型转换. 在实验中，样品在有氧条件下 650 ℃退火获得了最佳的效果，在固定的退火温度条件下，通过控制退火时间的长短来控制 As 的热扩散掺杂程度. 利用依附于透射电子显微镜的 EDXS 可以知道 As 掺杂的状况，在控制退火时间为 15 min 时，获得 As 掺杂的单根 ZnO 纳米线两端呈现不同的元素谱图，

如图 11-46 所示. 图(b)显示单根 ZnO 纳米线上端有 Zn 和 O 等成分,没有 As 成分;图(c)显示靠近 GaAs 基底的 ZnO 纳米线下端除了 Zn 和 O 等成分外,还出现了 As 的成分. 该图表明,ZnO 纳米线的一端有 As 掺杂,另一端 As 扩散尚未达及,没有 As 掺杂,这就形成了单根 ZnO 纳米线的同质 p-n 结,而整个阵列则可视为多个同质 p-n 结的集合.

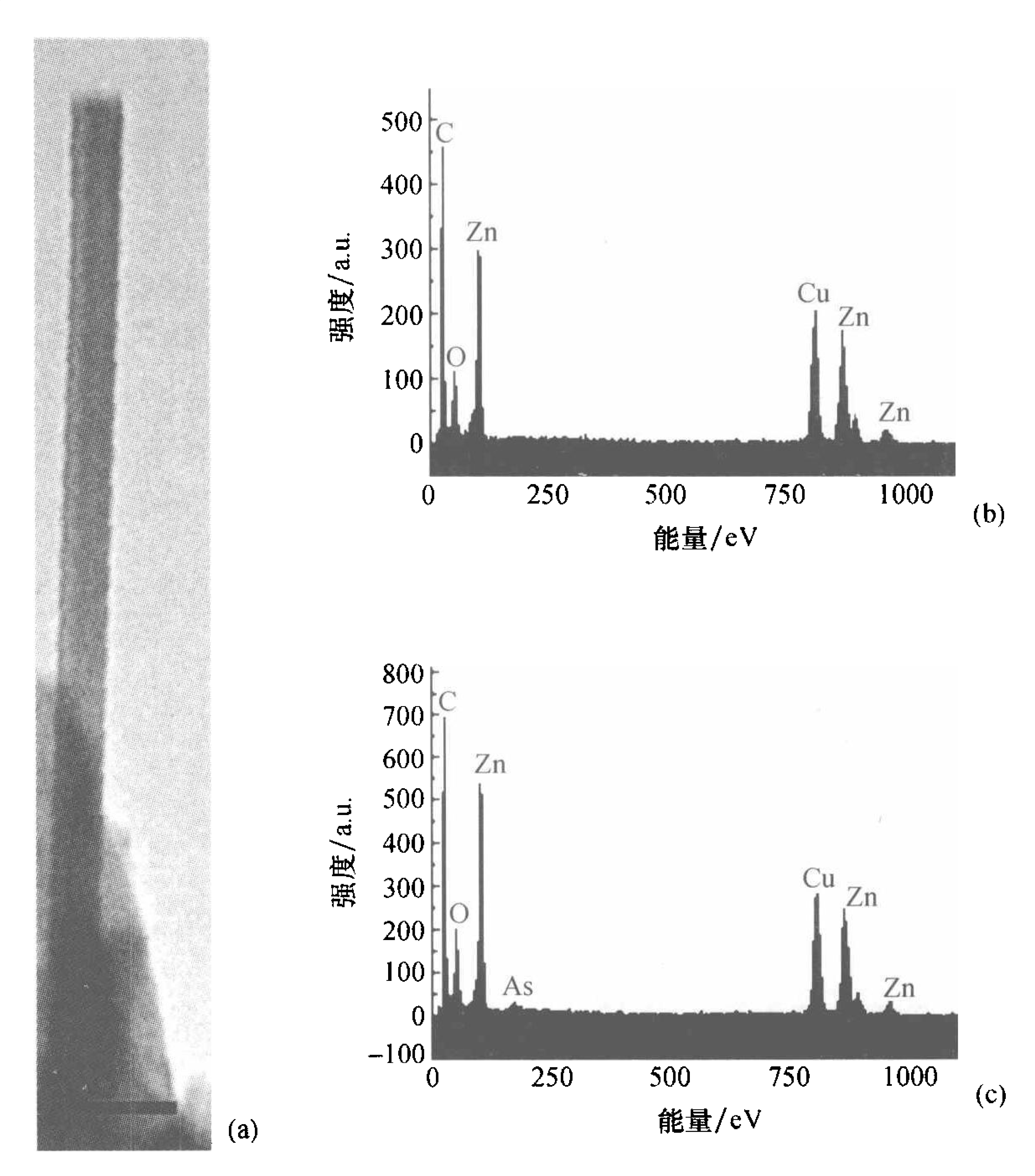


图 11-46 单根受控 As 掺杂 ZnO 纳米线的结合于透射电子显微镜的 EDXS

(a) 单根 ZnO 纳米线形貌像; (b) ZnO 纳米线上端部分的 EDXS;

(c) 靠近 GaAs 基底的 ZnO 纳米线下端部分的 EDXS

为了了解退火处理对 ZnO 纳米线结晶质量的影响,我们分析了 As 掺杂 ZnO 纳米线阵列在掺杂前后(即有氧环境下 650 ℃退火 1 h 前后)的光致发光谱. 对于 As 掺杂前的 ZnO 纳米线阵列,光致发光谱如图 11-47(a)所示,谱图中位于 387 nm 处有强的近紫外光尖峰,在 550～650 nm 有微弱的绿光谱带. 而对于 As 掺杂后的 ZnO 纳米线阵列,光致发光谱如图 11-47(b)所示,谱图中仅出现了 382 nm 处的近

紫外锐峰. 比较二者谱图可知, As 掺杂 ZnO 纳米线的晶体质量在退火处理后大大改善.

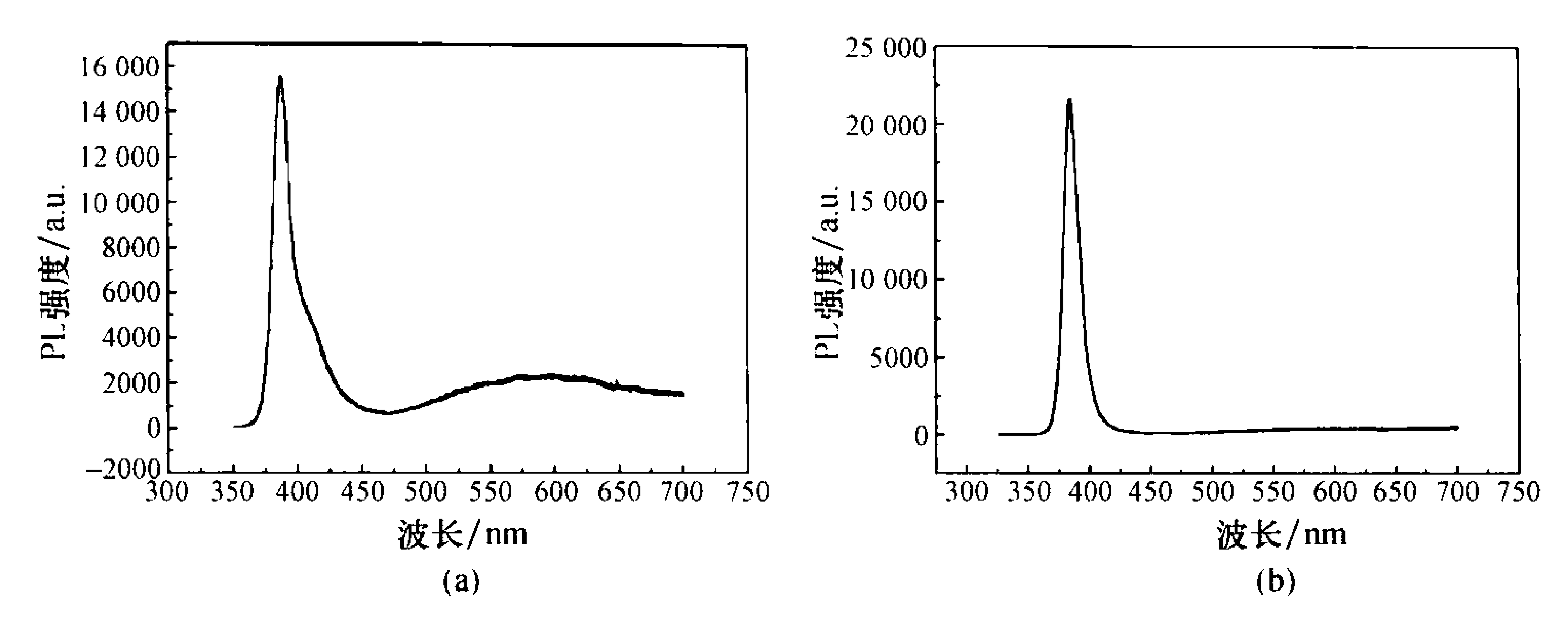


图 11-47　As 掺杂 ZnO 纳米线阵列的光致发光谱

(a) 退火前; (b) 退火后

3. As 掺杂 ZnO 纳米线阵列同质结的构建

As 掺杂 ZnO 纳米线阵列同质结电致发光器件的结构如图 11-48 所示. 带有 ITO 薄膜的透明导电玻璃被紧密地挤压于样品两侧作为上下引出电极, 底电极与镀有 Au 薄膜的 GaAs 基底接触, 并被施以正向电压.

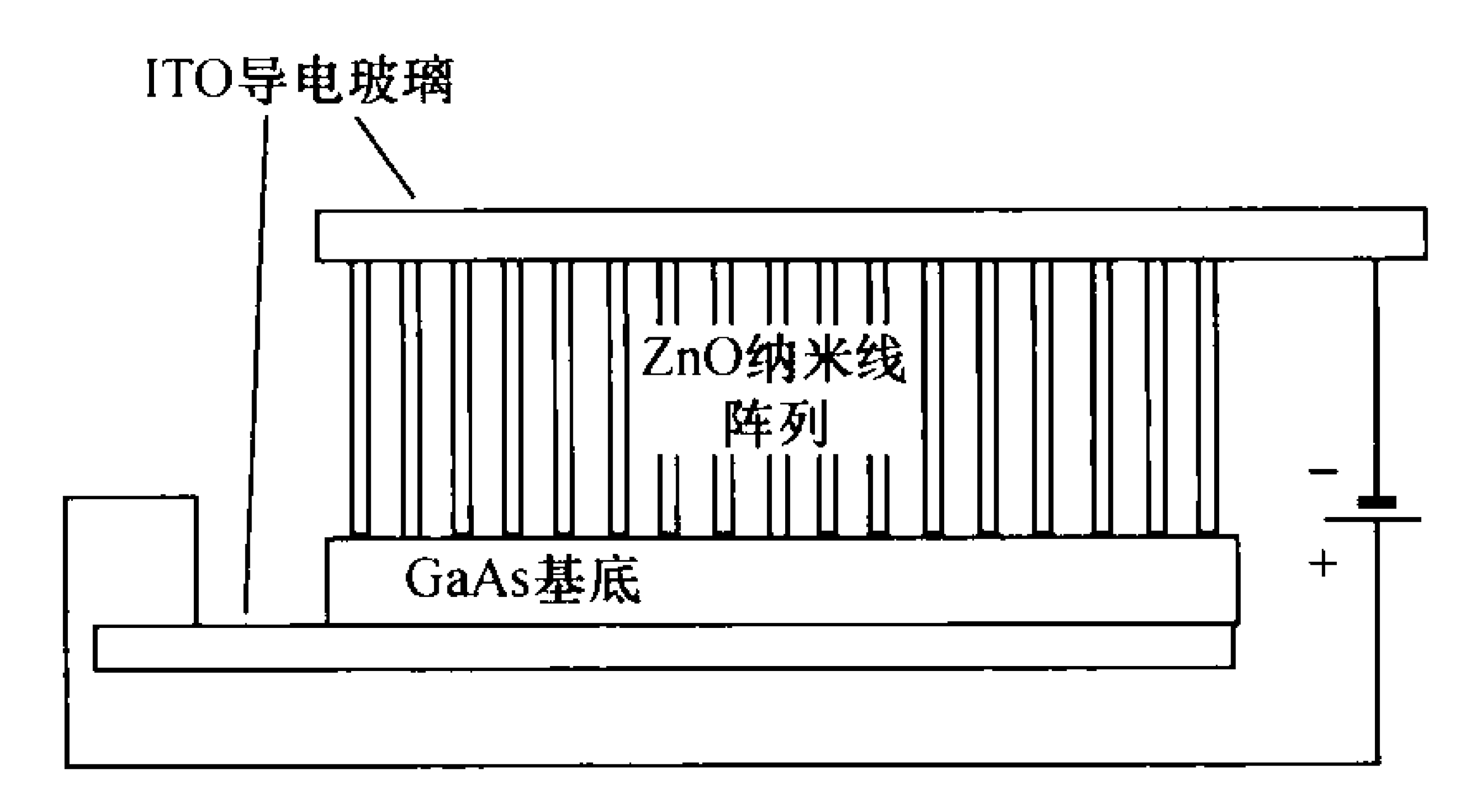


图 11-48　As 掺杂 ZnO 纳米线阵列同质结电致发光器件的结构示意图

4. As 掺杂 ZnO 纳米线阵列同质结的电致近紫外发光

p-ZnO:As/n-ZnO 纳米线阵列同质结的电致发光谱是在室温下采用 F4500 Hitachi 荧光光谱仪测量得到的. 测量结果如图 11-49 所示, 不同电压激励下的电致发光谱上下平移了约 40 强度单位. 当电压达到 40 V 时, 一个弱的近紫外光发射谱峰出现了. 在较低的电压激励下, 没有其他发射峰产生, 仅有近紫外发射峰显现. 当被较高的电压激励时, 电致发光谱呈现两个谱峰: 位于 382 nm 处的强的近带边谱峰及位于 510 nm 附近的极弱的由杂质产生的深能级谱峰. 虽然制备过程中的缺陷

效应在退火处理后被削弱了，但在 As 扩散掺杂过程中却又引入了一些微小的杂质效应.

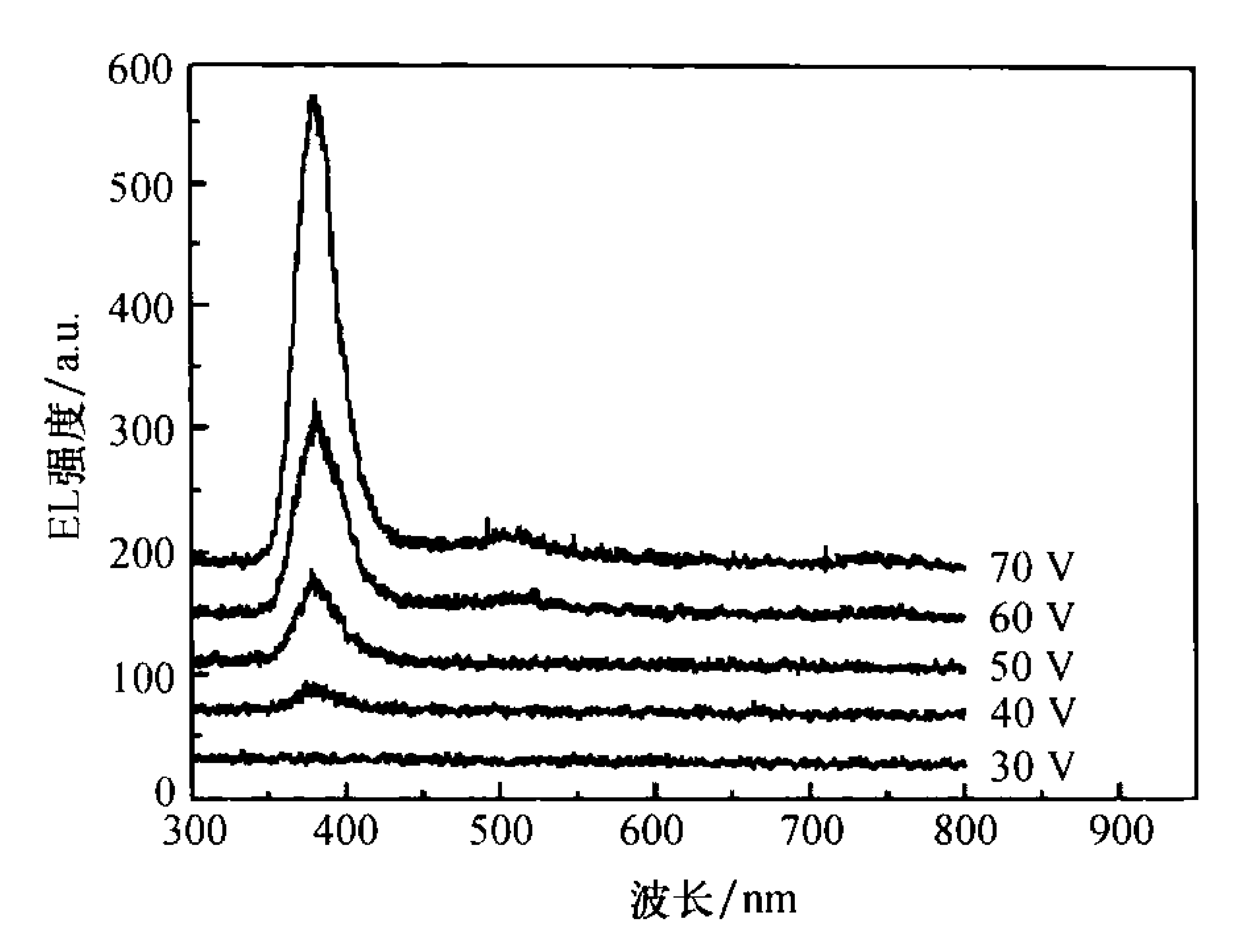


图 11-49　p-ZnO:As/n-ZnO 纳米线阵列同质结的电致近紫外发光谱

值得注意的是，近紫外电致发光峰的强度随着正向电压的增加而非线性增强，每增加 10 V 的激励电压，相应的近紫外电致发光峰的强度比之前增加近乎一倍，随着正向偏压增加得越高，近紫外电致发光峰的强度增强得越快，如图 11-50 所示.

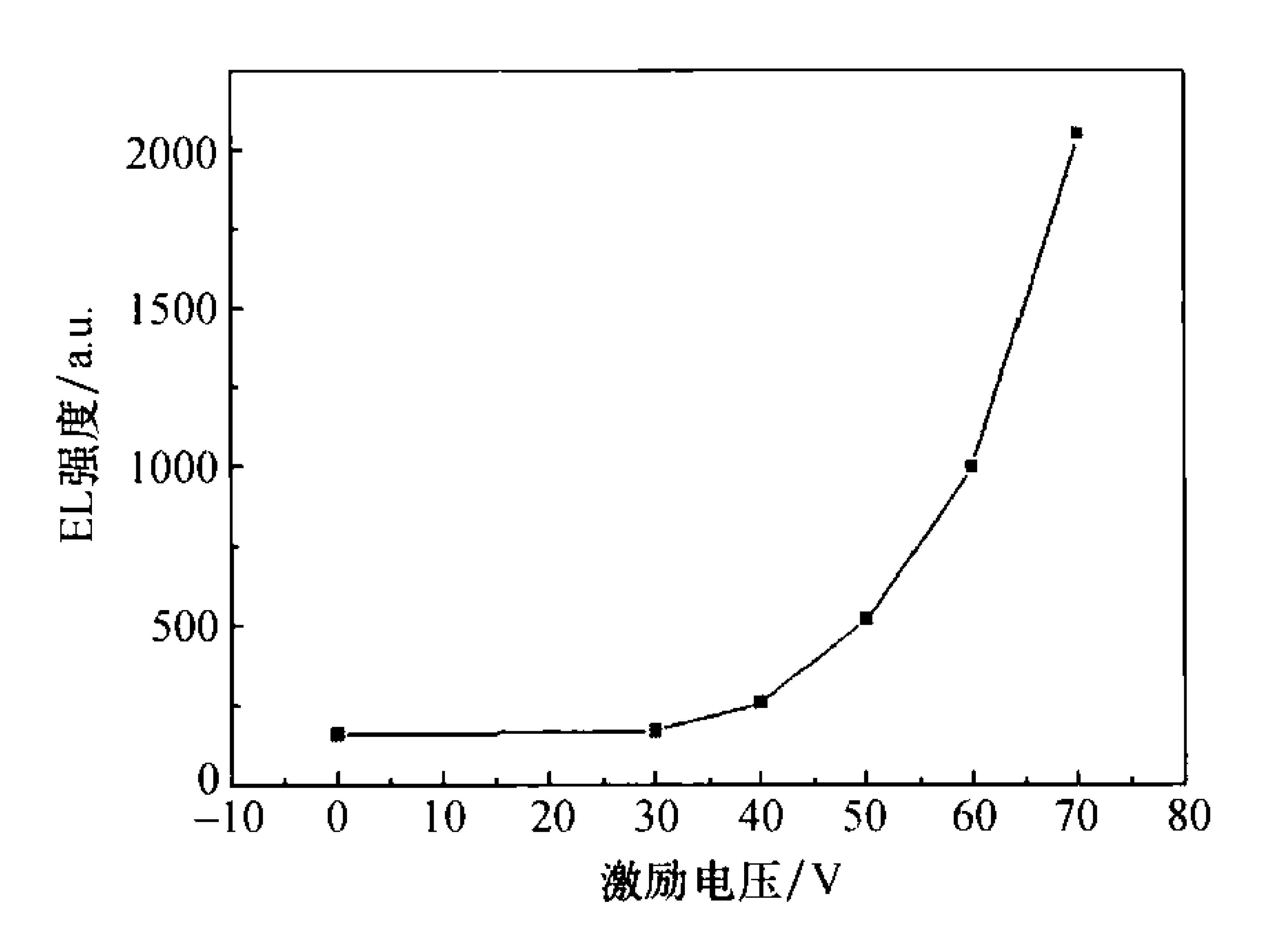


图 11-50　p-ZnO:As/n-ZnO 纳米线阵列同质结的近紫外电致发光峰的强度随激励电压的变化

11.4.4　n-Si/p-ZnO:P 纳米钉异质结的电致近紫外激光

对于 As 掺杂 ZnO 纳米线阵列同质结而言，其缺憾在于 GaAs 基底的导电性能不理想，在电致发光过程中存在损耗，从而 As 掺杂 ZnO 纳米线阵列同质结的电

致近紫外发光阈值无法进一步降低. 于是,我们采用导电良好的 n 型 Si 基底,构建 P 掺杂 ZnO 纳米钉阵列的异质结结构来进一步降低电激励阈值,提高近紫外发光效率.

P 掺杂的 ZnO 纳米材料具有高载流子浓度、低电阻率及合适的迁移率[105~107]. 合成 P 掺杂的 ZnO 纳米材料有多种方法,诸如磁控溅射法[108~112]、脉冲激光沉积法[113~118]、离子注入法[119,120]、金属有机物化学气相沉积法[121~123]、水热法[124]、分子束外延[125,126]及超声喷雾法[127]等. 张俊艳等[128]采用化学气相沉积法以 P_2O_5 作为掺杂源有效地合成了 P 掺杂的 ZnO 纳米钉阵列,并依此构建了异质结结构,最终取得了非常好的成果——实现了电致近紫外激光发射.

1. P 掺杂 ZnO 纳米钉阵列的制备

P 掺杂的 ZnO 纳米钉阵列仍采用化学气相合成的方法. ZnO 粉末、活性炭粉末以 1∶1 的质量比混合,加以适量的 P_2O_5,将混合的药品作为反应源置于高温炉的内管内;经过清洗的基底 Si 片则置于内管载气流向的上游且距反应源约 13 cm 的位置. 在整个生长过程中,Ar 和 O_2 的混合气流(其中 Ar 与 O_2 流量分别为 100 mL/min 与 20 mL/min)作为载气充入预先抽真空的炉腔内,并保持炉内气压为 36 Pa. 炉温以 15 ℃/min 的速率升温,在 850 ℃保持 60 min. 当炉温自然冷却至近室温,将 Si 片取出,一层灰白色物质生成于整个 Si 基底表面. 之后,将样品于 O_2 氛围中 800 ℃下退火处理来进行 P 掺杂的激活.

2. P 掺杂 ZnO 纳米钉阵列的表征

如图 11-51 所示的场发射扫描电子显微镜图像清晰地展示了生长于 Si 片上的 ZnO 纳米钉阵列的形貌,ZnO 纳米线的上部呈现大头(类似钉头),ZnO 纳米钉的直径为 80～130 nm,长度约为 2.5 μm. ZnO 纳米钉阵列的晶相鉴定采用 XRD 进行了相应的分析,扫描范围为 10°～80°(2θ),如图 11-52 所示. 此谱图中显示了尖锐的(002)晶面的强峰,这说明高结晶质量的单晶 ZnO 纳米钉是沿 c 轴晶向生长的. 而 X 射线能量色散谱(参见图 11-53)证实了 P 元素的存在,反应源中采用不同的 P_2O_5 含量将引起 ZnO 纳米钉中掺杂的 P 含量的变化,根据发光效果的需要,应将 P 掺杂含量控制为 0.5%～1.3%,相应于反应源中的 P_2O_5 与 ZnO 粉末的比例为(0.05∶1)～(0.20∶1),而最佳比例为 0.12∶1. 如图 11-54 所示,单根 ZnO 纳米钉的高分辨透射电子显微镜图像显示了完美的晶格结构(晶面间距为 0.52 nm),进一步证实了 ZnO 纳米钉具有良好的结晶质量. 图 11-54 中的插图是相应的选区衍射图谱,它显示了 ZnO 纳米钉是沿 c 轴晶向生长的纤锌矿结构.

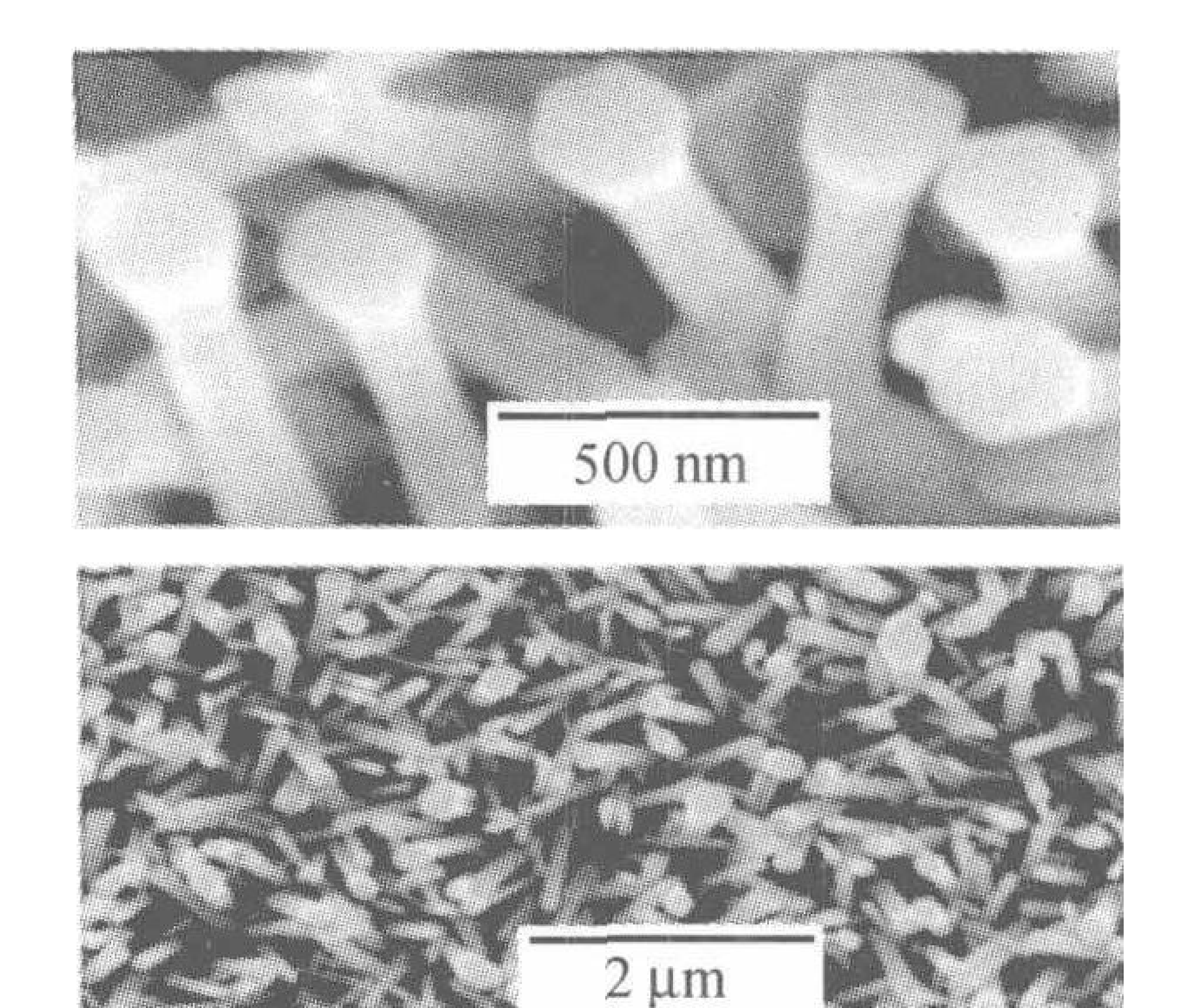


图 11-51　生长于 Si 基底上的 ZnO 纳米钉阵列的场发射扫描电子显微镜形貌像

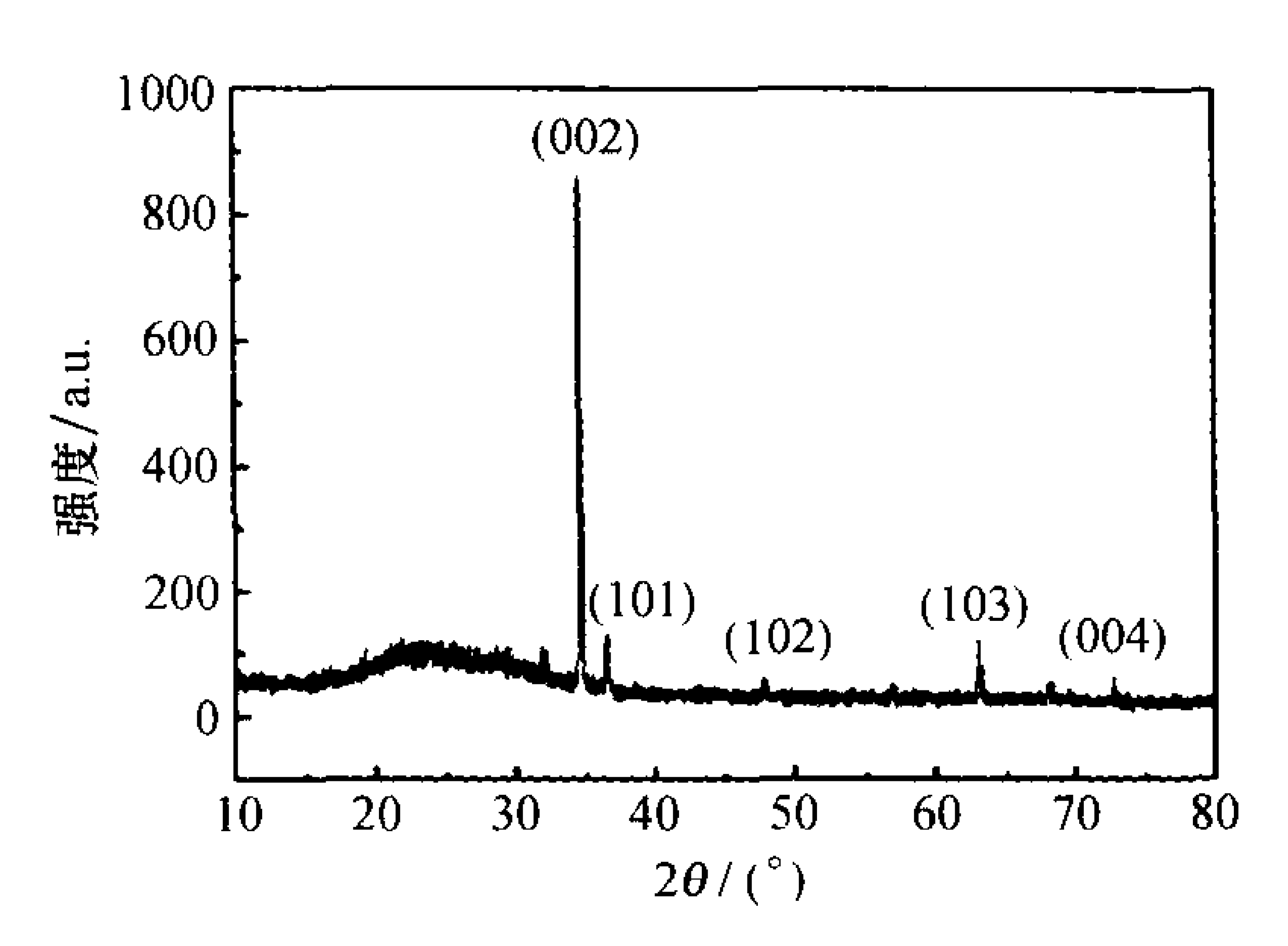


图 11-52　生长于 Si 基底上的 ZnO 纳米钉阵列的 XRD

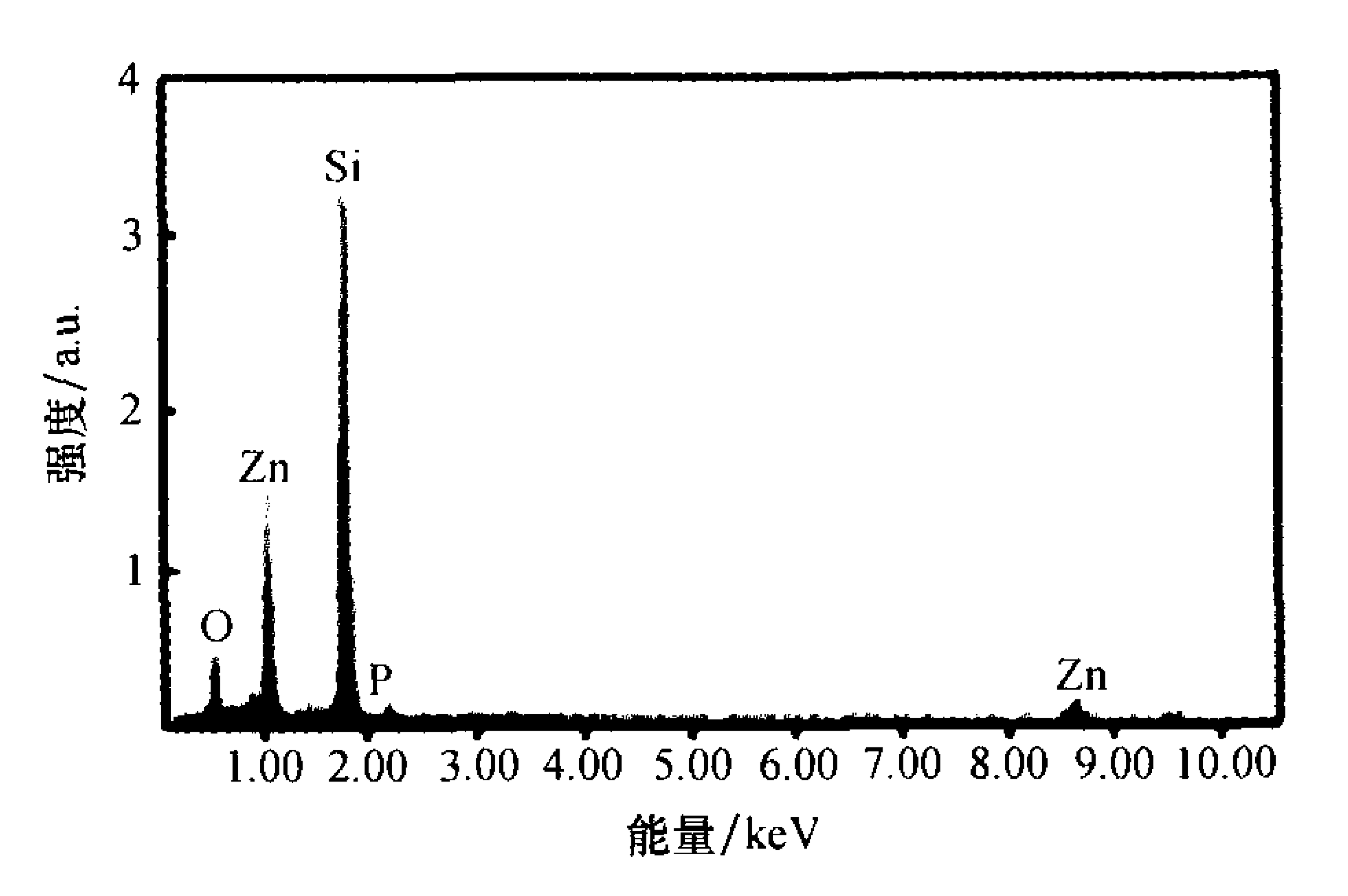


图 11-53　P 掺杂 ZnO 纳米钉的 EDXS

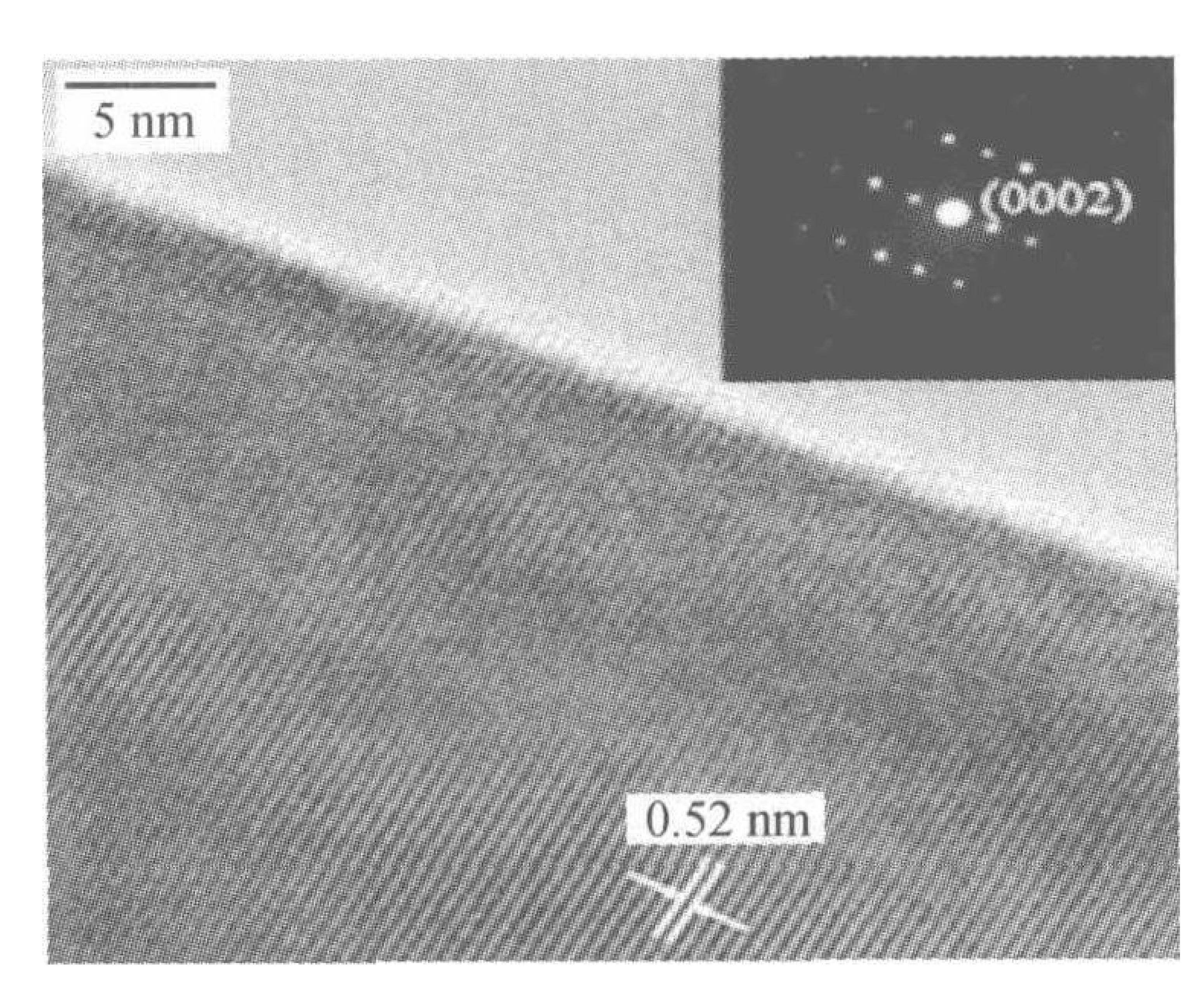


图 11-54　单根 ZnO 纳米钉的高分辨透射电子显微镜形貌像(插图为相应的选区衍射谱图)

3. 影响 P 掺杂 ZnO 纳米钉阵列近紫外发光性能的一些相关问题的讨论

影响 P 掺杂 ZnO 纳米钉阵列发光性能的因素诸多，如：Si 基底的洁净程度、P 掺杂浓度、纳米材料的形貌特征、合成过程中 ZnO 纳米材料的结晶质量、ITO 薄膜与样品的接触处理等. 下面我们对几个主要问题进行分析：

(1) 由于未经处理的 Si 基底通常含有有机物、氧化物等杂质，不仅影响 Si 片本身的电学特性，而且对生长于 Si 基底上的 ZnO 纳米材料的形貌有着重大的影响. 因此，Si 基底的清洁处理步骤不容小觑. 对于 Si 基底的清洁而言，我们通常采用 RCA 清洗法[129]. 首先将 Si 片浸泡于 H_2SO_4 和 H_2O_2 按 1∶1 的比例混合配制成的清洗液中，在 120 ℃的条件下处理 10 min，再用去离子水多遍冲洗. 之后，将这些 Si 片于 HF 清洗液中超声清洗 5 min，然后用去离子水冲洗干净. 最后，经过清洗处理的 Si 基底再用丙酮及无水乙醇各自超声清洗 1 h 左右.

(2) P 掺杂浓度的控制不仅影响到掺杂后的效果，对 ZnO 纳米材料的形貌也有着不容忽视的影响，而掺杂同时引入的杂质对发光谱也有着重要影响.

在无 P_2O_5 参与反应时，Si 片上生长的是 ZnO 纳米线阵列；当反应源中 P_2O_5 与 ZnO 粉末的比例为(0.05∶1)～(0.20∶1)时，生长于 Si 基底上的 ZnO 呈现纳米钉的形态；当反应源中 P_2O_5 与 ZnO 粉末的比例大于 0.20∶1 后，生长的 ZnO 形态将由纳米钉向纳米盘转变.

P 掺杂含量的不同对 ZnO 纳米钉的光学性质会产生重要影响. 以光致发光特性为例(如图 11-55 所示)，当 P_2O_5∶ZnO 分别为 0.05∶1，0.12∶1，0.15∶1，0.17∶1及 0.20∶1 时，相应的 P 掺杂 ZnO 纳米钉阵列的光致发光谱中本征近紫外光与杂质蓝绿光强度的比值分别约为 1∶10，5∶1，1∶8，1∶10 及 1∶3. 我们希望本征近紫外发光越强越好，这才有利于近紫外激光的产生，因此选取反应源 P_2O_5 与 ZnO 粉末的优化配比为 0.12∶1.

(3) ZnO 纳米钉的结晶质量对于器件的发光特性意义重大. 图 11-56 显示了 P 掺杂 ZnO 纳米钉在 800 ℃的有氧条件下退火处理后的光致发光谱. 退火前的光致发光谱如图 11-55(b)所示，对于未退火的样品而言，位于 495 nm 附近的与杂质相关的绿光谱带强度要大些；而退火后与杂质相关的绿光谱带被有效地削弱了，近紫外光的强度与绿光的强度比值由原来的 5∶1 提升至 10∶1. 二者的比较结果证明，退火处理可以有效地改善 ZnO 晶体的结晶质量，即残留的氧空位、Zn 隙位以及 P 掺杂引入杂质的影响得到了很好的抑制.

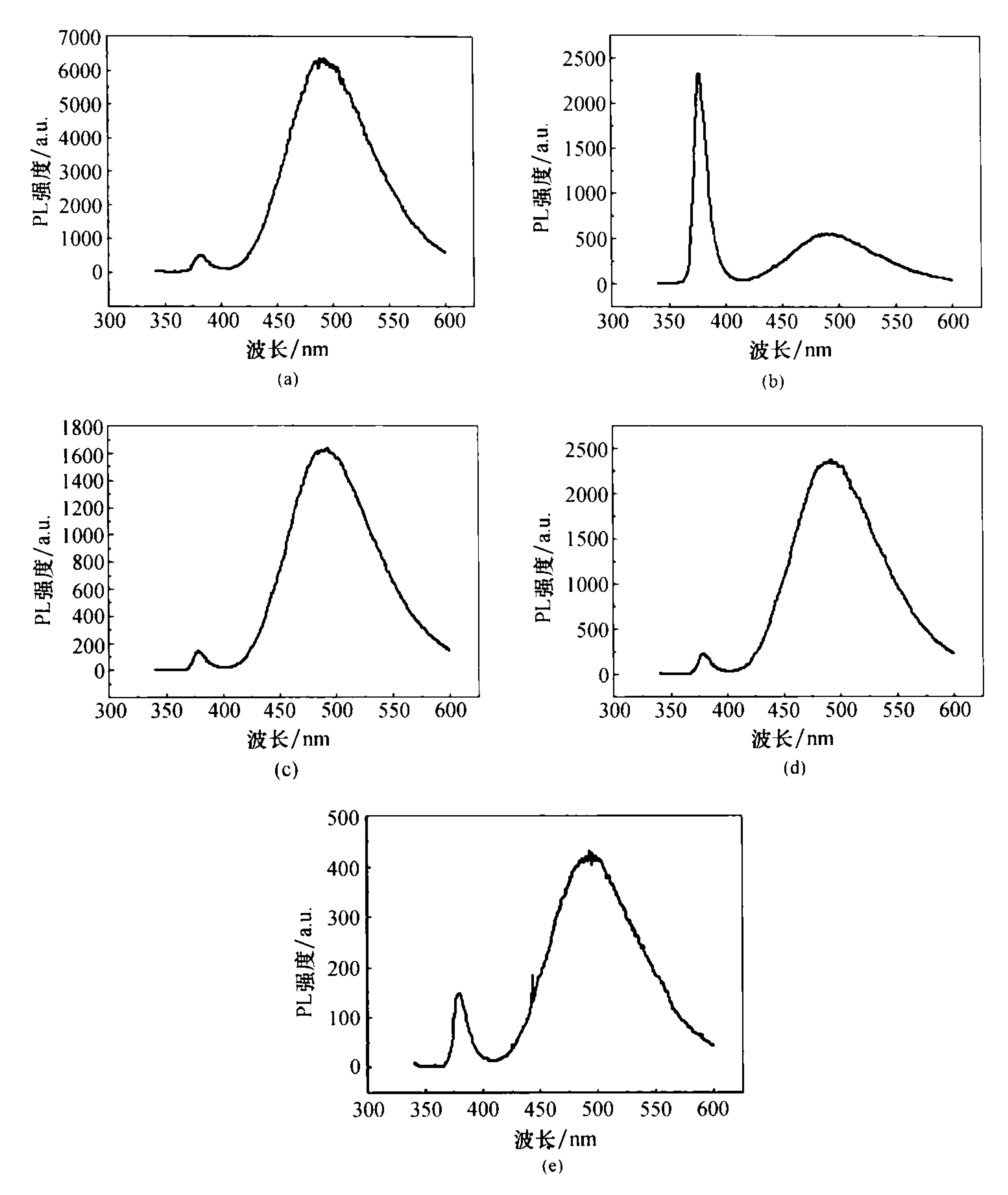


图 11-55　不同 P 掺杂量(反应源中 P_2O_5 与 ZnO 的比例)的 ZnO 纳米钉光致发光谱

(a) P_2O_5 : ZnO = 0.05 : 1; (b) P_2O_5 : ZnO = 0.12 : 1; (c) P_2O_5 : ZnO = 0.15 : 1; (d) P_2O_5 : ZnO = 0.17 : 1; (e) P_2O_5 : ZnO = 0.20 : 1

4. P 掺杂 ZnO 纳米钉阵列异质结的构建

构建 P 掺杂的 ZnO 纳米钉阵列异质结电致发光器件，其结构示意图如图 11-57 所示. 两块 ITO 导电玻璃紧密接触样品的上下两端，接触 ZnO 纳米钉阵列

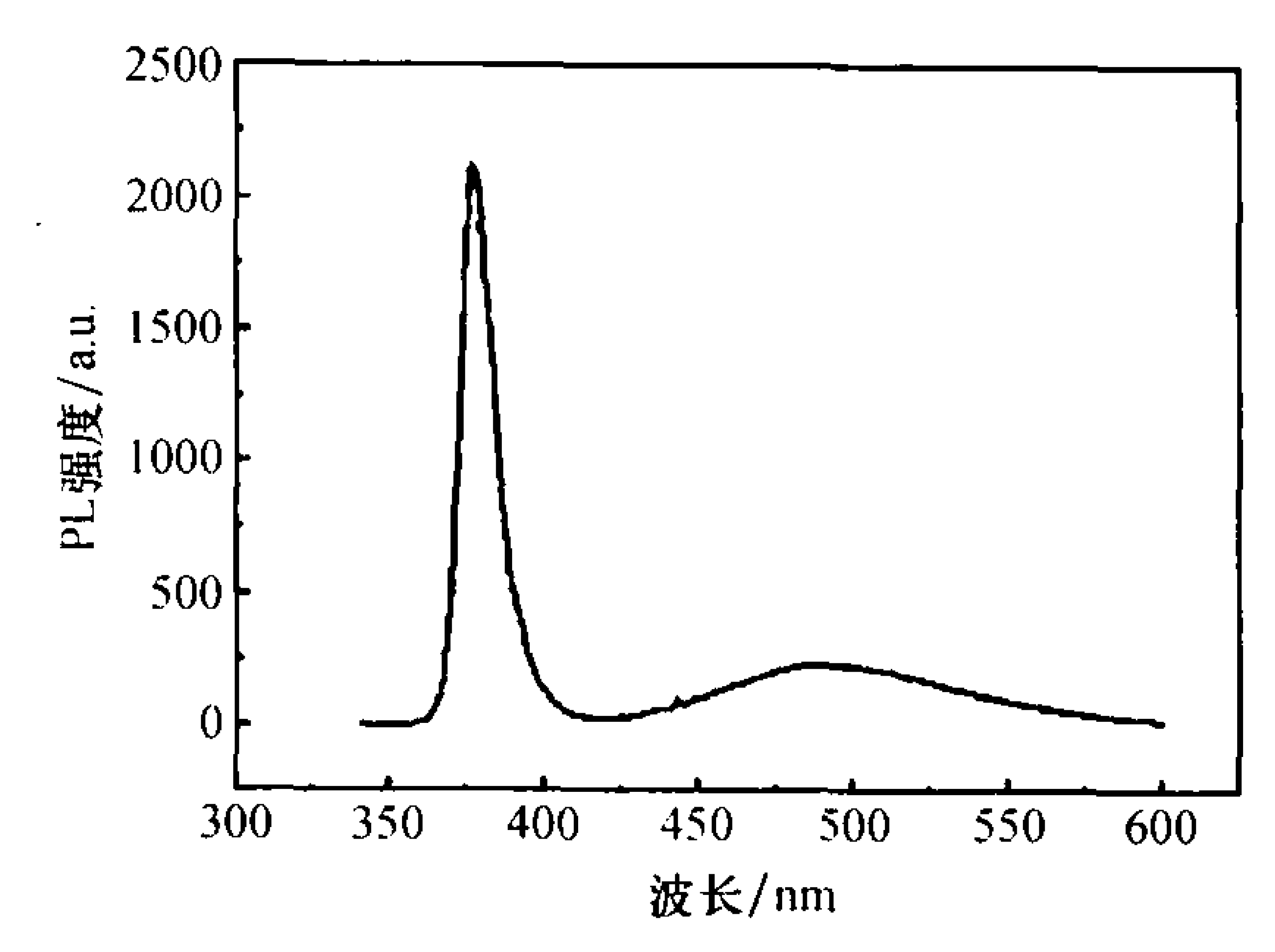


图 11-56 P 掺杂 ZnO 纳米钉退火处理后的光致发光谱

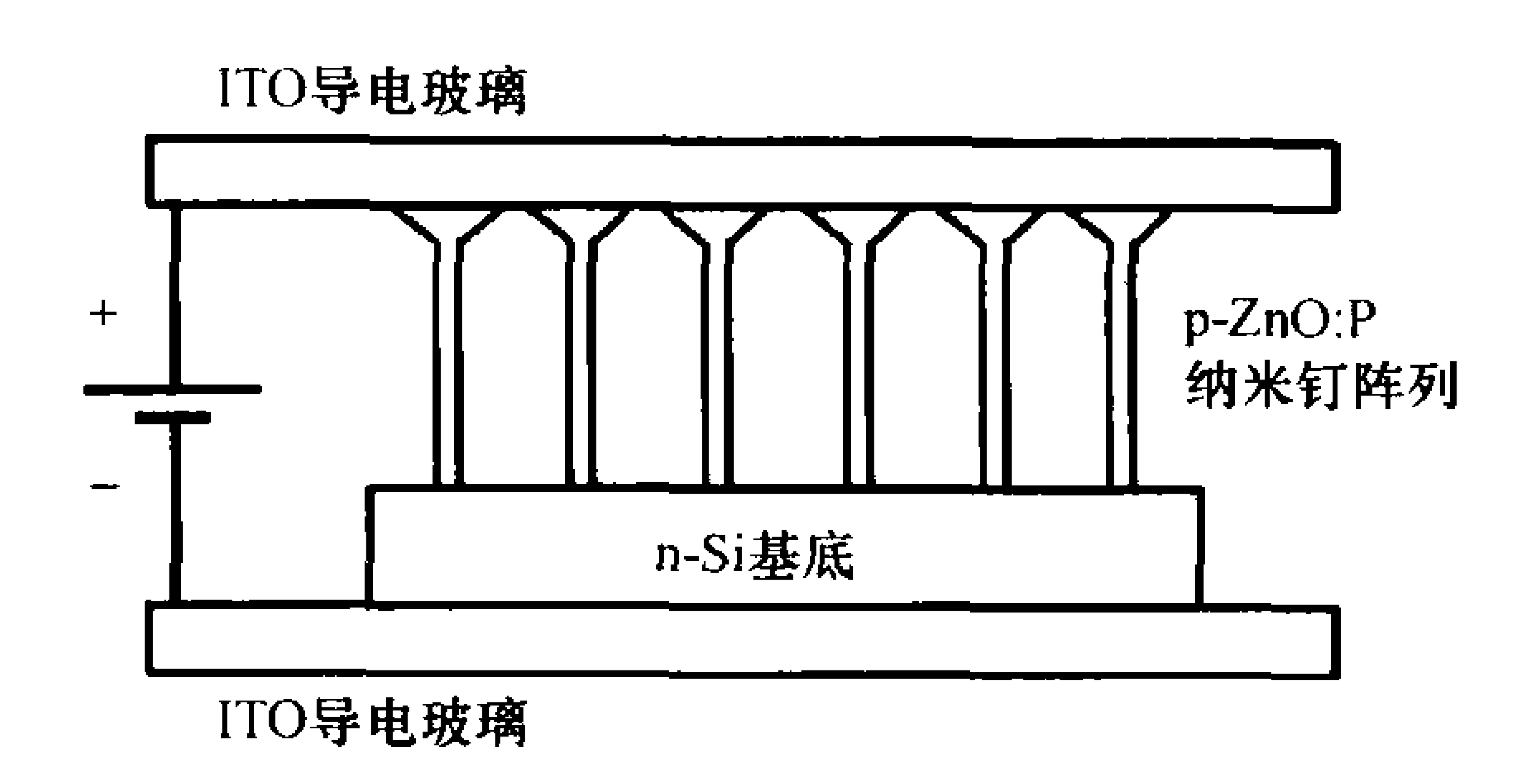


图 11-57 n-Si/p-ZnO:P 纳米钉阵列异质结的电致发光器件的结构示意图

的 ITO 膜作为上电极，施以正向电压，由于 ZnO 纳米线的上端呈钉头形状，有利于电极欧姆接触；与 n-Si 基底接触的 ITO 膜作为下电极，接负电压. 纳米钉间的空气则可视为绝缘介质.

5. P 掺杂 ZnO 纳米钉阵列异质结的电致近紫外激光发射

室温下器件的电流-电压曲线如图 11-58 所示，它具有清晰的整流特性，开启电压约为 3 V.

P 掺杂 ZnO 纳米钉阵列异质结的电致发光实验是在室温下采用 F4500 Hitachi 荧光光谱仪进行的，实验结果如图 11-59 所示（为清晰起见，不同激励电流下电致发光谱上下平移 50 强度单位）. 当激励的电流达到 13 mA 时，一个展宽的微弱的近紫外本征辐射发光峰被检测到，它的半高宽（full width at half maximum，简称 FWHM）为 10.5 nm. 随着注入电流的增加，近紫外电致发光峰的强度随之相应增强. 当电流达到 24 mA 时，测得的电致发光谱中出现激光行为. 三个峰值分别位于 386.8 nm，390.4 nm，394.0 nm，值得注意的是，它们的半高宽分别为 0.7 nm，0.9 nm，0.5 nm（荧光光谱仪的最小分辨率为 0.2 nm），而峰与峰之间的间距均为 3.6 nm.

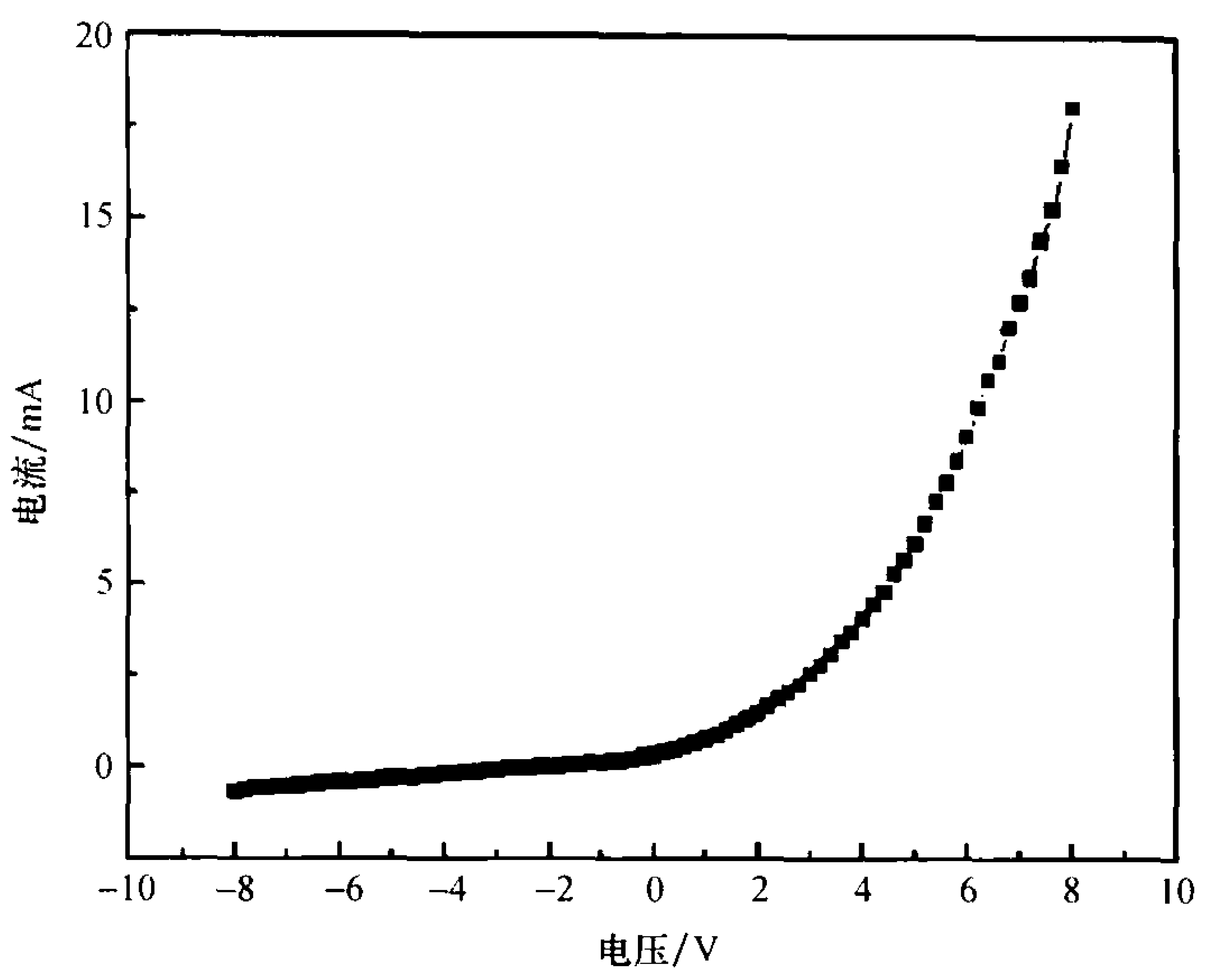


图 11-58 n-Si/p-ZnO:P 纳米钉异质结的电流-电压曲线

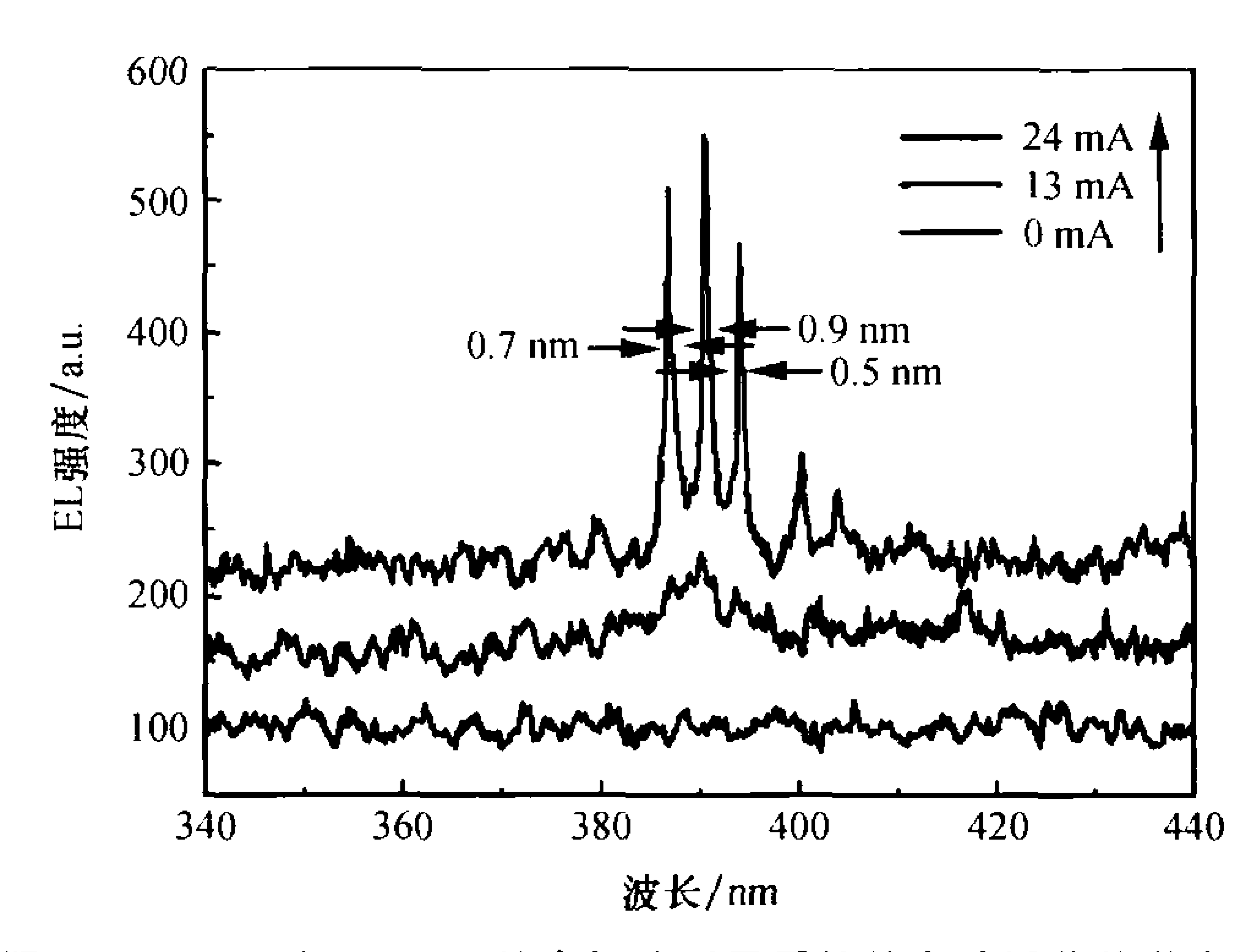


图 11-59 n-Si/p-ZnO:P 纳米钉阵列异质结的电致近紫外激光谱

n-Si/p-ZnO:P 纳米钉阵列异质结在 24 mA 激励时相应的发光全谱如图 11-60 所示,图谱中显示了两个发光谱带:一个是位于 390 nm 处的近带边强峰,另一个是以 510 nm 为中心的弱深能级杂质发光谱带.弱的绿光谱带归咎于掺杂引入的 P 掺杂原子的存在以及合成过程中残留的氧空位及锌隙位的存在.当器件注入的正向电流值超过阈值时,电致发光的强度则会随着注入电流的增加而急剧增加,相应的曲线如图 11-61 所示.

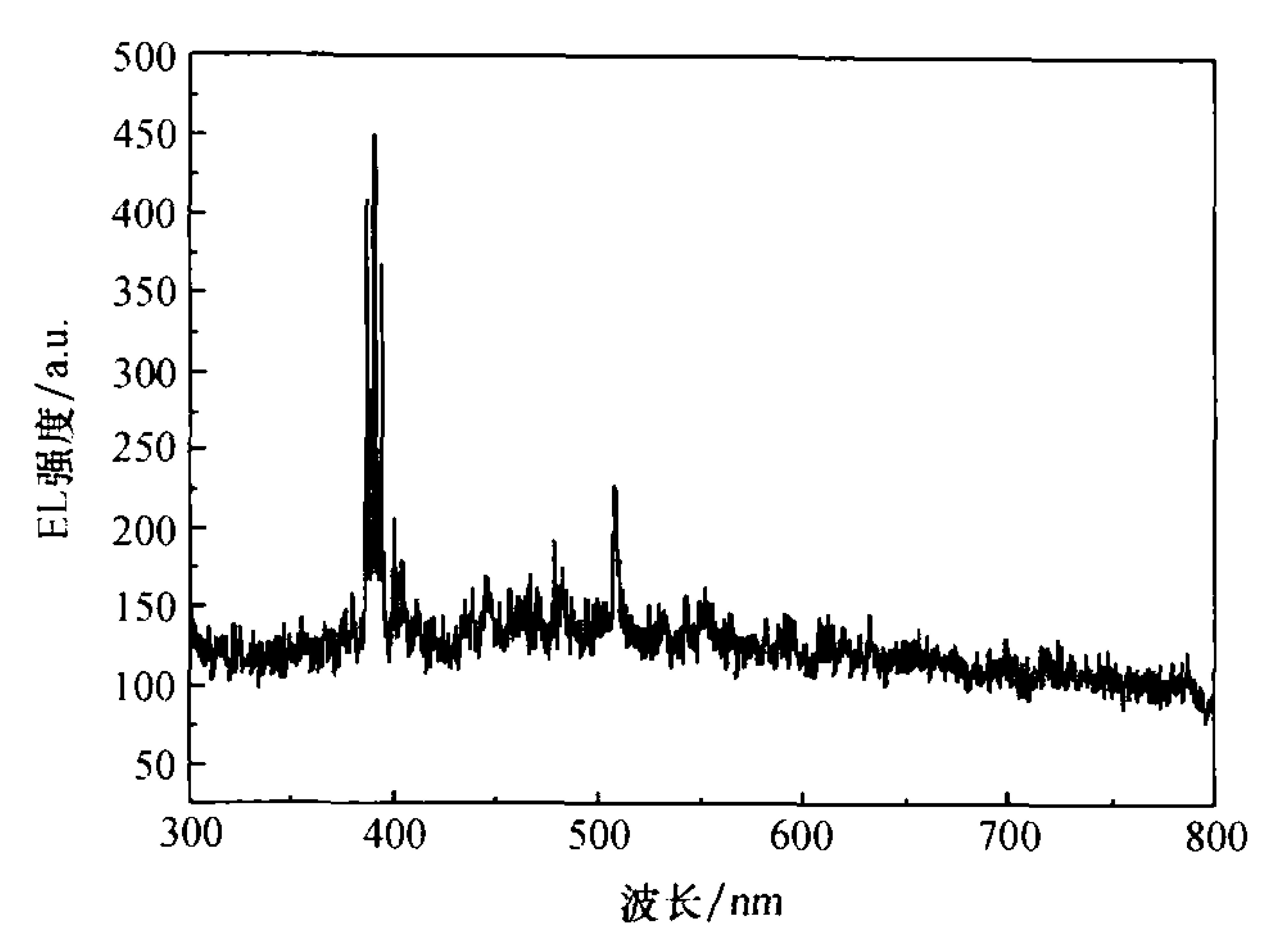


图 11-60　n-Si/p-ZnO:P 纳米钉阵列异质结在 24 mA 激励时的电致近紫外激光全谱

图 11-59 中所显示尖锐谱峰的半高宽都小于 1 nm，这是激光发射具有单色性的体现，该现象以及图 11-61 中电致发光的强度随着激励电流的增大而急剧增强现象均表明了受激发光的发生. 当注入的电流达到激励阈值后，ZnO 纳米钉顶端的自然生长形成的六边形平面与 ZnO 纳米钉和硅基底的接触面之间形成了良好的激光反射镜面，这正如图 11-22(c)所示，具有完美平整端面的 ZnO 纳米钉可视做自然的法布里-珀罗光学谐振腔. 近紫外的三个尖锐峰代表着波长范围在 386 nm～394 nm 的三个不同的激光激发模式，相应地纵向模式可由方程式计算得到[130]

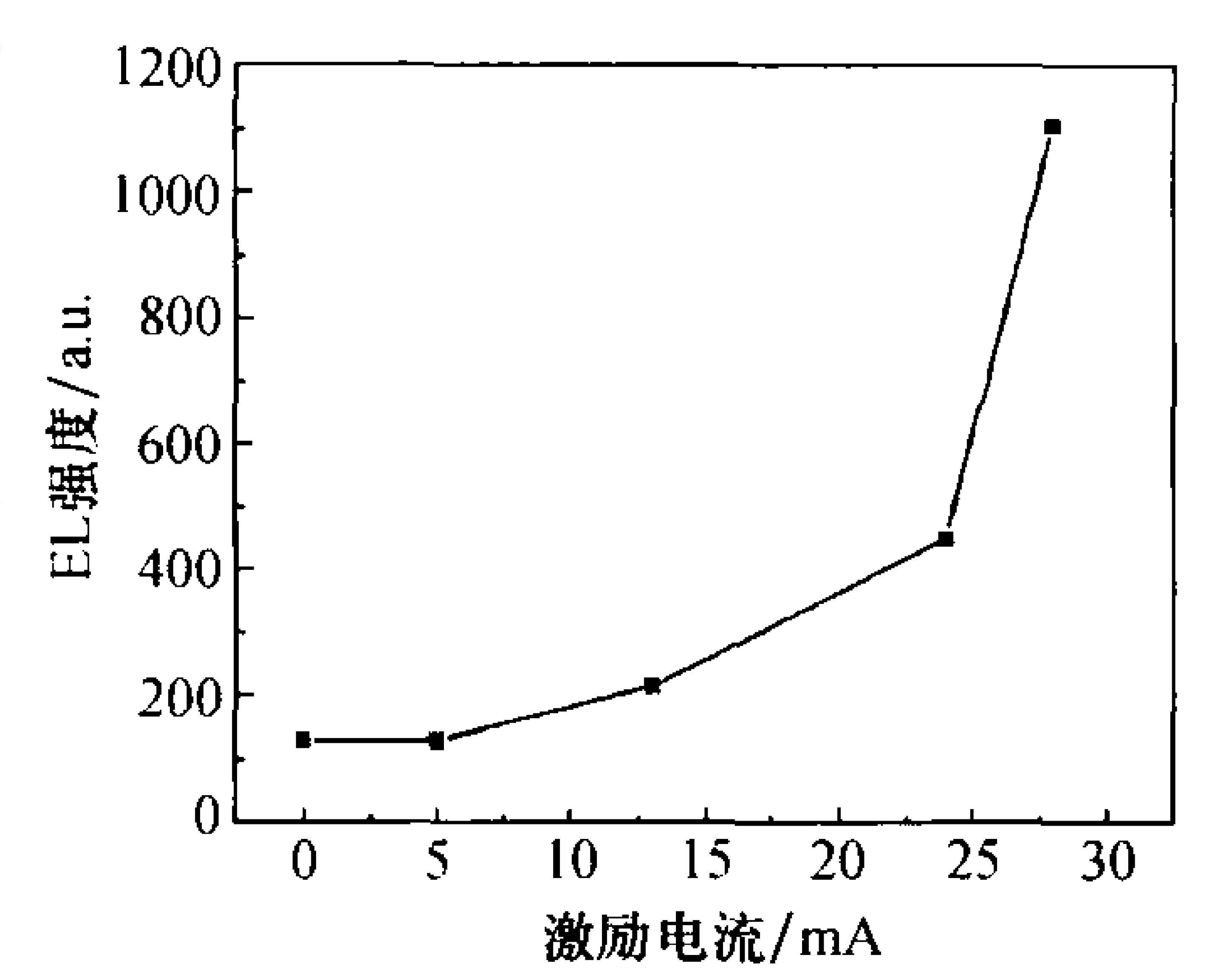


图 11-61　n-Si/p-ZnO:P 纳米钉阵列异质结的电致发光强度随激励电流的变化曲线图

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2L}\frac{1}{n-\lambda \mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda}, \tag{11-6}$$

式中 L 为谐振腔长，$\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda$ 是折射系数的色散关系，n 为 ZnO 的折射率(通常为 2.45)，λ 为谐振波长 390 nm，而 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda \approx -0.015\ \mathrm{nm}^{-1}$. 对于我们的实验，模式间距 $\Delta\lambda$ 为 3.6 nm，则可经过计算得出相应的谐振腔长度 L 约为 2.5 μm，这个谐振腔长度值与合成的 ZnO 纳米钉的长度值相吻合.

实现 ZnO 纳米钉阵列的电致近紫外激光发射是一维 ZnO 纳米光电材料电致激光器研究中的重要进展，为纳米激光器应用于通信、高密度信息存储、生物医学等领域打下了基础.

§11.5 CdS纳米线的电致激光

传统的电驱动半导体激光器应用十分广泛，这类激光器的成功在一定程度上要归功于发展较为成熟的平面半导体的生长和控制[131,132]. 不过这种方法生产的器件成本较高，而且难以直接与Si的微电子器件及其他器件直接接合，为了实现未来的应用，需要克服这些问题. 用有机分子[133,134]、聚合物[135,136]和无机纳米结构[58,68,137]构建的激光器引起了人们极大的关注，因为这些材料可以通过化学过程制成器件；尽管这些报道称，在光泵浦的有机系统中发生了受激发射的放大并产生了激光，但在这些材料中实现电驱动激光发射还面临着一些难度. Duan等[138]研究单根CdS纳米线获得了电驱动激光器，该激光器采用特殊的电极结构给纳米线施加电压，使CdS纳米线发出波长为509.6 nm的激光. 对单晶CdS的光学和电学测量表明，这种结构可以像法布里-珀罗光学谐振腔模式一样，以与纳米线长度成反比的机制工作；光学和电学的进一步研究指出，激光器存在一个由器件半高宽限制引起的光学模式所描述的阈值.

11.5.1 CdS纳米线光学谐振腔

通过金属纳米团簇催化并控制直径尺寸，生长出自由分离的单晶半导体纳米线[139~141]，可用于制成电驱动激光器，这是因为其无缺陷结构使高质量平面无机器件具有更高的电子输运能力[67,142,143]，而且单根纳米线还可以作为独立的光学谐振腔及增益媒质[144]. 以[001]方向为生长轴的纤维锌矿结构的CdS纳米线直径为80～200 nm. 当一根纳米线满足

$$L = \frac{\pi D}{\lambda}(n_1^2 - n_2^2)^{0.5} < 2.4 \tag{11-7}$$

时，该纳米线可以作为单模光学波导，式中L是纳米线长度，D为纳米线直径，λ为波长，n_1和n_0分别为纳米线和环境媒质的折射系数，如图11-62(a)所示.

对于CdS纳米线来说，$n_1 \approx 2.5$，$\lambda \approx 510$ nm，在室温300 K时，可以支持一个单模的最小直径为70 nm，纳米线的两个末端面可以作为两个反射镜面，这样就满足了一个具有模式为$m(\lambda/2n_1) = L$(m为整数，L为腔室的长度)的法布里-珀罗光学谐振腔的条件. 值得一提的是，TEM和SEM研究显示，液相超声波降解制备的CdS纳米线可以获得较高产率(大于50%)的平整化末端结构，如图11-62(b)所示，显示了端面垂直于[001]的生长方向. 这些结果表明，许多纳米线可以作为法布里-珀罗光学谐振腔.

CdS纳米线在880 ℃温度下通过激光助催化生长合成(使用Au为催化剂)，然后把制备出来的纳米线分散到乙醇中，超声30～60 s，以得到更高产率的末端截断

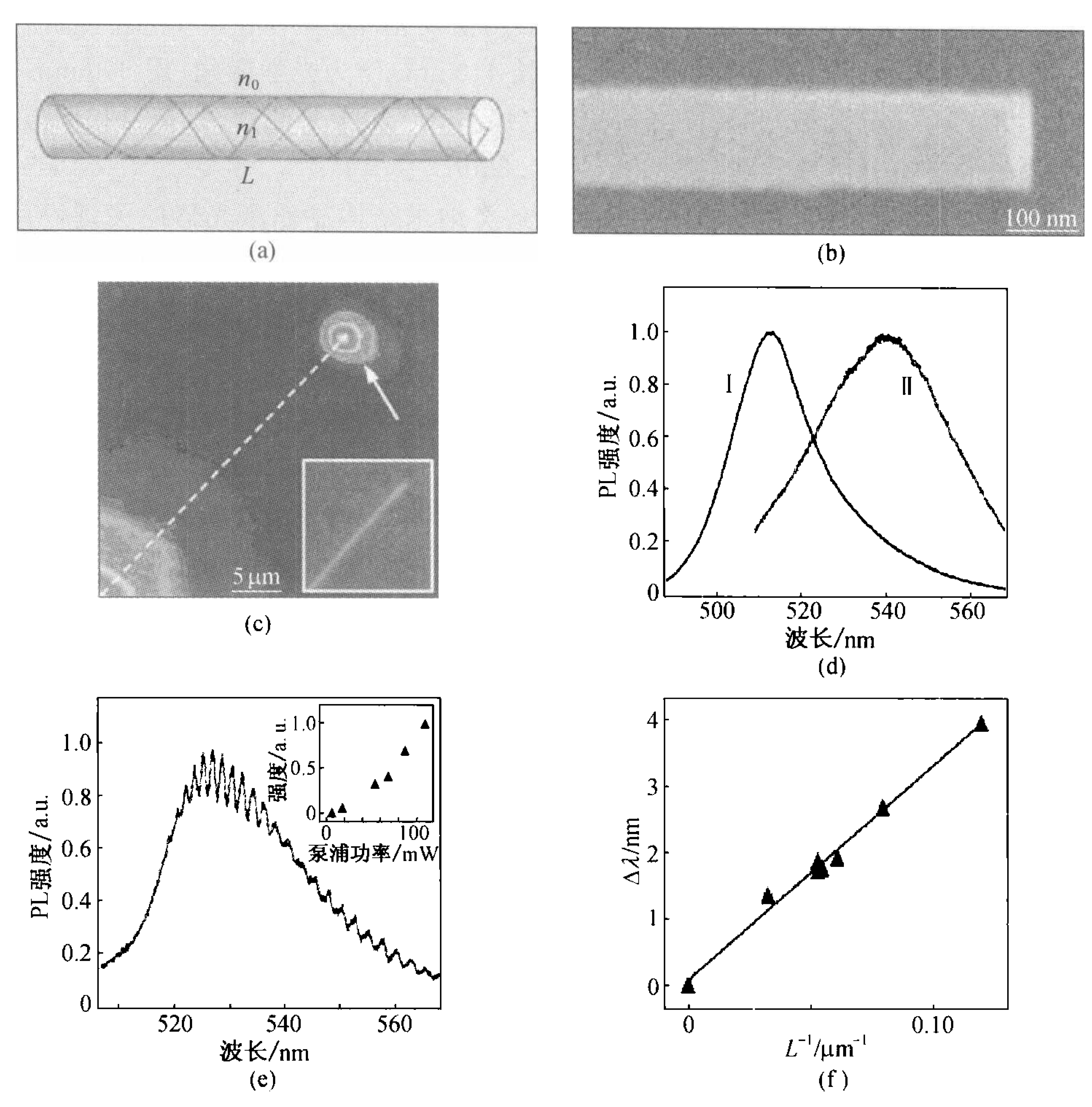


图 11-62 纳米线法布里-珀罗光学谐振腔

(a) 纳米线作为光学波导的示意图，末端被截断形成法布里-珀罗谐振腔；

(b) 被截断的 CdS 纳米线末端的 SEM 形貌像；

(c) 室温下，在距离纳米线末端 15 μm 处(图的左下角)加一激光激励(功率 10 mW)得到的 CdS 纳米线光致发光图像，白色的箭头和虚线分别标出纳米线的末端和轴，插图为在白光照射下得到的纳米线的光学图像；

(d) 低功率激励(10 mW)下分别从纳米线自身(曲线Ⅰ)和纳米线末端(曲线Ⅱ)获得的光致发光谱；

(e) 高功率激励(80 mW)下获得的纳米线末端发光谱，插图为末端发光强度与泵浦功率的关系；

(f) 模差-纳米线长度的倒数关系图，其中三角形是实验值，直线是对实验值作拟合得到的推断值(纳米线无限长时)

结构，再用表面荧光显微镜在室温或低温下测量发光. 这里用倍频 Ti 蓝宝石激光器(重复频率 76 MHz，脉冲宽度 200 fs，波长 410 nm)作为光学激励；用 300 mm 分光计(1200 行/mm 光栅)和液氮冷却的电耦探测器(CCD)来测谱图，室温和低温条件下设备的光谱分辨率分别为 0.3 nm 和 0.8 nm.

CdS 纳米线的光学谐振腔特性是应用这类纳米结构制作激光器的关键，可以用远场表面荧光显微镜[145]来观测单纳米线光致发光. 在距离 CdS 纳米线末端 15 μm 处加一高聚焦激光激励，在室温下 CdS 纳米线发光的图像显示出在激发中心具有很高的发光能力，如图 11-62(c)所示；在 CdS 纳米线的末端附近具有较好的发光特性. 对纳米线的发光观察表明，除了在激发区域，发光只在纳米线的末端被观测到，这说明 CdS 纳米线可以充当光波导.

为了进一步考察纳米线谐振腔的特性，在均匀照射下，测量不同区域的光谱随泵浦功率的变化，图 11-62(d)和(e)中的纳米线都是在均匀光照下的发光. 如图 11-62(d)所示，在低功率时，纳米线自身得到的光致发光谱(曲线Ⅰ)出现一个较宽的峰，中心峰值在 512 nm 波长处，峰的半高宽为 24 nm. 该峰值与室温下的 CdS 带边发光情况一致，而与外延生长的 CdS 薄膜 600 nm 波长左右的深能级发光[146]有一定差异. 在低泵浦功率下得到的纳米线末端产生的发光谱(曲线Ⅱ)相对于曲线Ⅰ发生了约 30 nm 的红移. 谱的红移与 CdS 纳米线腔内部带边发光的再吸收是一致的.

高泵浦功率下的光致发光显示出 CdS 纳米线谐振腔的另一些重要特性，如图 11-62(e)所示. 在高功率(80 mW)激励下获得的纳米线末端发光谱呈现出强度的周期性变化，随着波长的增加，周期从 1.67 nm 变化到 2.59 nm，这与 18.8 μm 长的纳米线模差计算结果及折射系数的色散关系 $n(\lambda)$ 一致：第一，纳米线末端发光向波段边缘蓝移，同时再吸附随着泵浦功率增加而部分饱和；第二，末端发光强度随着泵浦功率超线性增加，而纳米线自身的发光只呈现出微小的近似线性增加；第三，观测到强度的周期变化，这正是法布里-珀罗光学谐振腔中纵模的体现. 对于长 L 的腔体，模差 $\Delta\lambda$ 满足式(11-6)，这个公式的表述对模差给出一个很好的说明. 此外，对各种不同长度纳米线的类似数据分析表明，模差与波长成反比，如图 11-62(f)所示.

以上这些结果显示，CdS 纳米线形成了一个法布里-珀罗光学谐振腔. 通过模幅(消除了白噪声)估计，在室温下中等腔体的品质因子约为 600.

在均匀 CdS 纳米线增益媒质的超线性机制下获得的尖锐模式显示了放大自持发光的发生. 值得注意的是，实验中低温条件下较高功率的激励所带来的单模增益优先出现并开启激光发射，如图 11-63(a)所示. 纳米线自身的背景自持发光在超线性机制下趋于饱和，发光强度较低，与泵浦功率的高低关系不大，如图 11-63(b)中曲线Ⅰ所示. 而纳米线末端的发射强度在泵浦功率 125 mW 以上呈超线性上升，如图 11-63(b)中曲线Ⅱ所示. 峰的半高宽在低泵浦功率时，如图 11-63(b)中曲线Ⅲ

所示，几乎保持一个 12 nm 常数，但在高泵浦功率时陡降到设备分辨率极限值. 从这种超线性行为可估计泵浦功率密度平均阈值为 40 kW/cm^2. 当然，不同的纳米线所需的泵浦功率密度阈值通常不同，低温下的最低值在 2 kW/cm^2 左右.

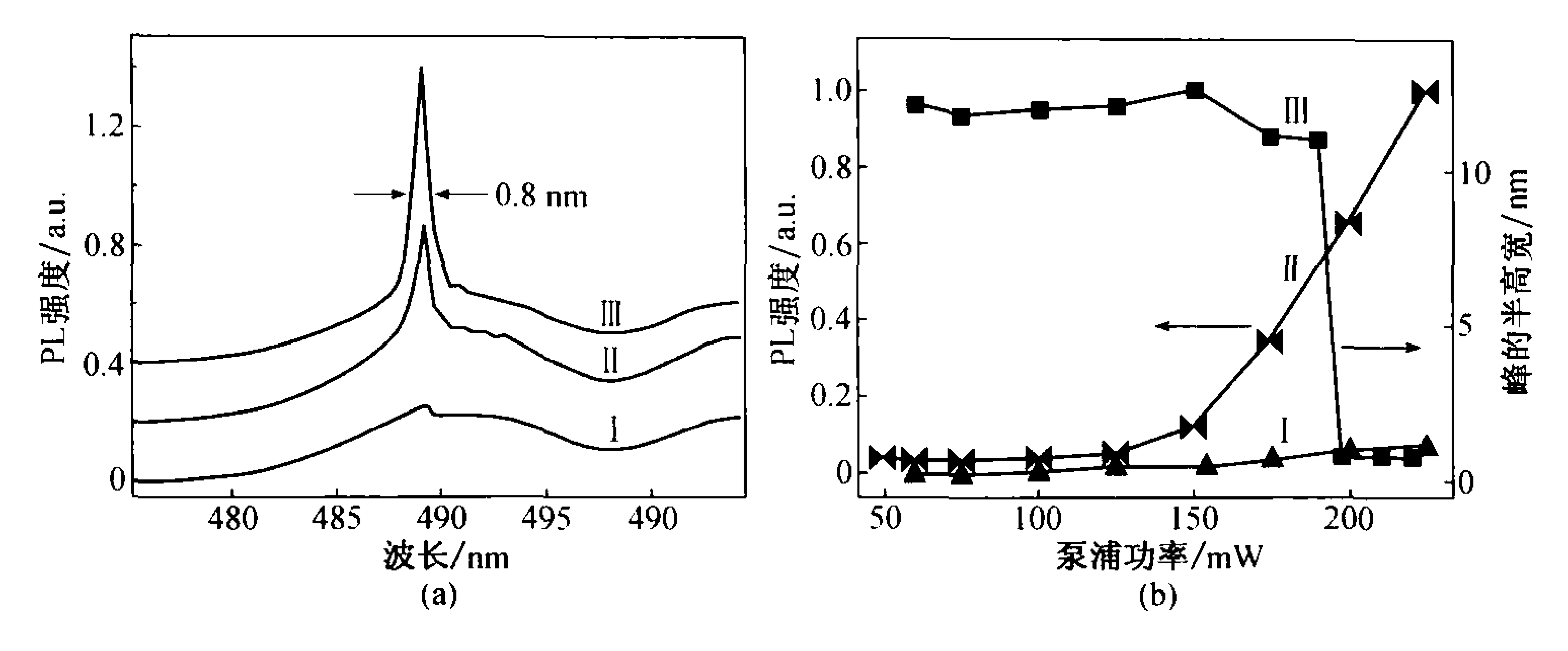


图 11-63 光学泵浦下的 CdS 纳米线激光发射

(a) 温度 8 K、泵浦功率分别为 190 mW，197 mW，200 mW 时(依次对应曲线Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ)测得的 CdS 纳米线末端发光谱(为了分开每条曲线，依次向上平移了 0.2 个强度单位)；
(b) 发光峰强度、半高宽与泵浦功率的关系图(不同实心形状的标记为实验数据)

11.5.2 CdS 纳米线电致激光器

以上光学实验虽然表明单根纳米线可以充当法布里-珀罗谐振腔并支持激光发射，但是研制电驱动纳米线激光器还受限于技术因素. 一般来说，电驱动激光器要求电子(n 型)和空穴(p 型)高效地注入到谐振腔区，这一点对于平面 CdS 结构却难以实现，因为很难制备出高迁移率的 p 型 CdS 或者将 n 型 CdS 与其他高迁移率的 p 型材料接合在一起，而纳米线结构的一个明显优点就在于它可以接合不同的高迁移率材料来满足器件的需要.

首先，在 n 型 CdS 与 p 型 Si 的交叉结构中研究向 CdS 纳米线谐振腔注入电子的情况. 对 CdS 纳米线输运特性的研究显示，它们在掺杂浓度为 $10^{18}\sim10^{19}/\mathrm{cm}^3$ 数量级时为 n 型，迁移率大约是 100 cm^2/(V·s). 对典型 n-CdS/p-Si 交叉结构的电流-电压关系测量结果显示，正向开启电压为 2 V，这与 p-n 二极管情况一致. 在正偏压下，这些 n-CdS/p-Si 交叉纳米线结构在纳米线交叉点出现电致发光，在 CdS 纳米线末端也出现了很强的发光，这与 CdS 纳米线可充当良好波导的结论相一致. CdS 纳米线末端的电致发光谱显示，对纳米线法布里-珀罗谐振腔的纵向模式施加一强度变化的激励，所得到的电致发光测量结果与由类似的 CdS 纳米线得到的光学泵浦测量结果(参见图 11-62)相一致.

为了研究电驱动的纳米线激光器，采用一个特殊电极结构，如图 11-64(a)所

示，其中 n 型 CdS 纳米线激光腔被组装在 p 型重掺杂(大于 $4\times10^{19}/cm^3$)Si 平面基底的电极上. 在这一结构中，电子和空穴可以分别从顶部金属层或底部 p 型 Si 层沿着整个长度方向注入到 CdS 纳米线. 器件的制备方法为：首先，在绝缘基底上的重掺杂 p 型 Si 层(厚度为 500 nm)上生长 CdS 纳米线，再对其上厚度为 60～80 nm 的氧化铝进行电子束刻蚀和电子束蒸发，然后再蒸发沉积 40 nm 厚的 Ti 和 200 nm 厚的 Au. 纳米线的一个端口部位为了发光需要而没有被覆盖. 这一结构实现了注入器件所需的 n-CdS/p-Si 异质结. 这种电极结构与在纳米线器件的交叉处形成的 p-n 二极管相似，不过这时空穴可以沿着 CdS 纳米线腔整个长度方向注入，与交叉纳米线器件的单交叉点大为不同，如图 11-64(b)所示. 器件的电流-电压关系显示出正向开启电压为 2～5 V，如图 11-64(c)所示. 开启电压的不同是由金属与 CdS 电极间的 Al_2O_3 的势垒及 CdS/p-Si 连接处氧化造成的.

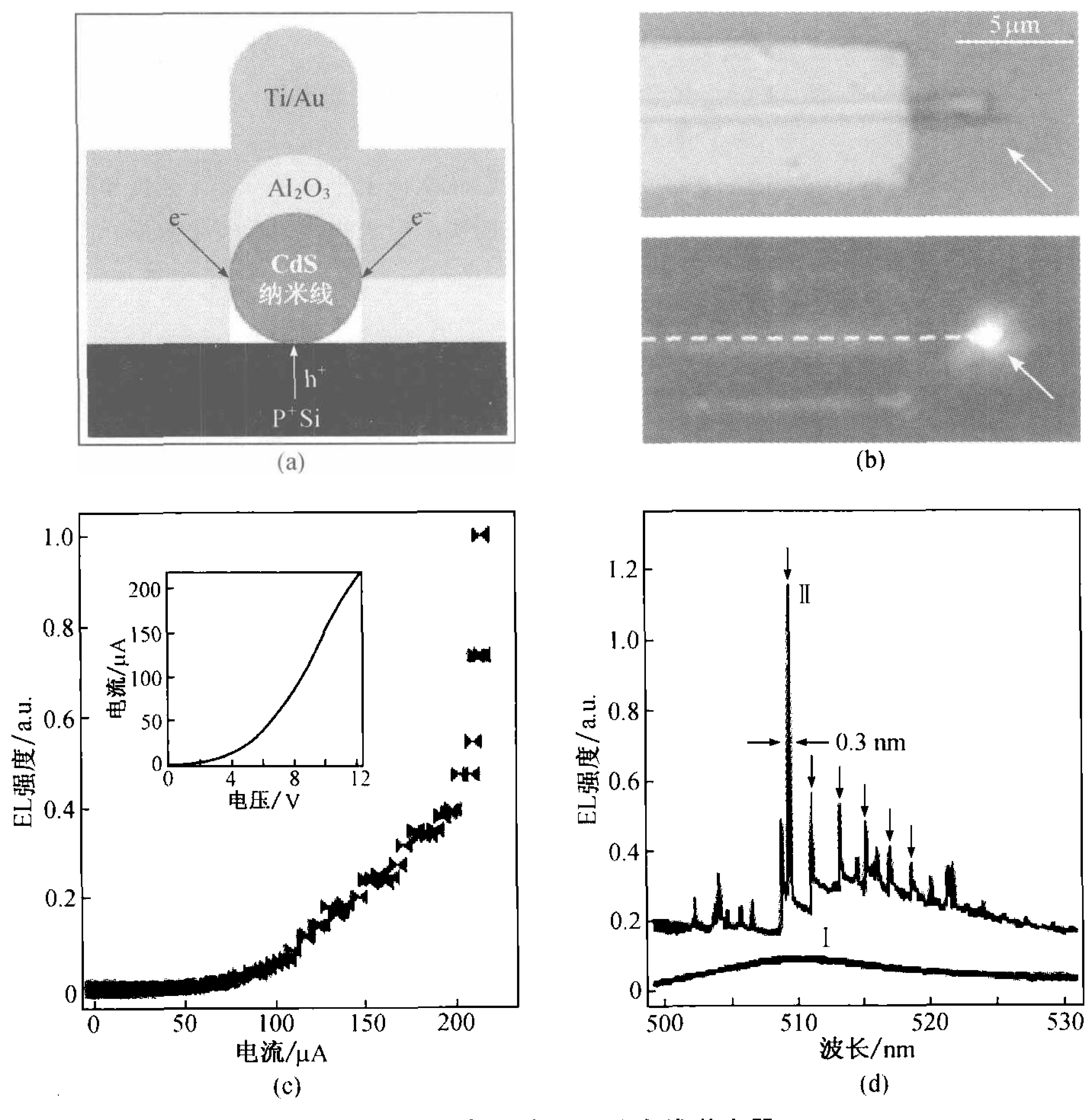


图 11-64 电驱动 CdS 纳米线激光器

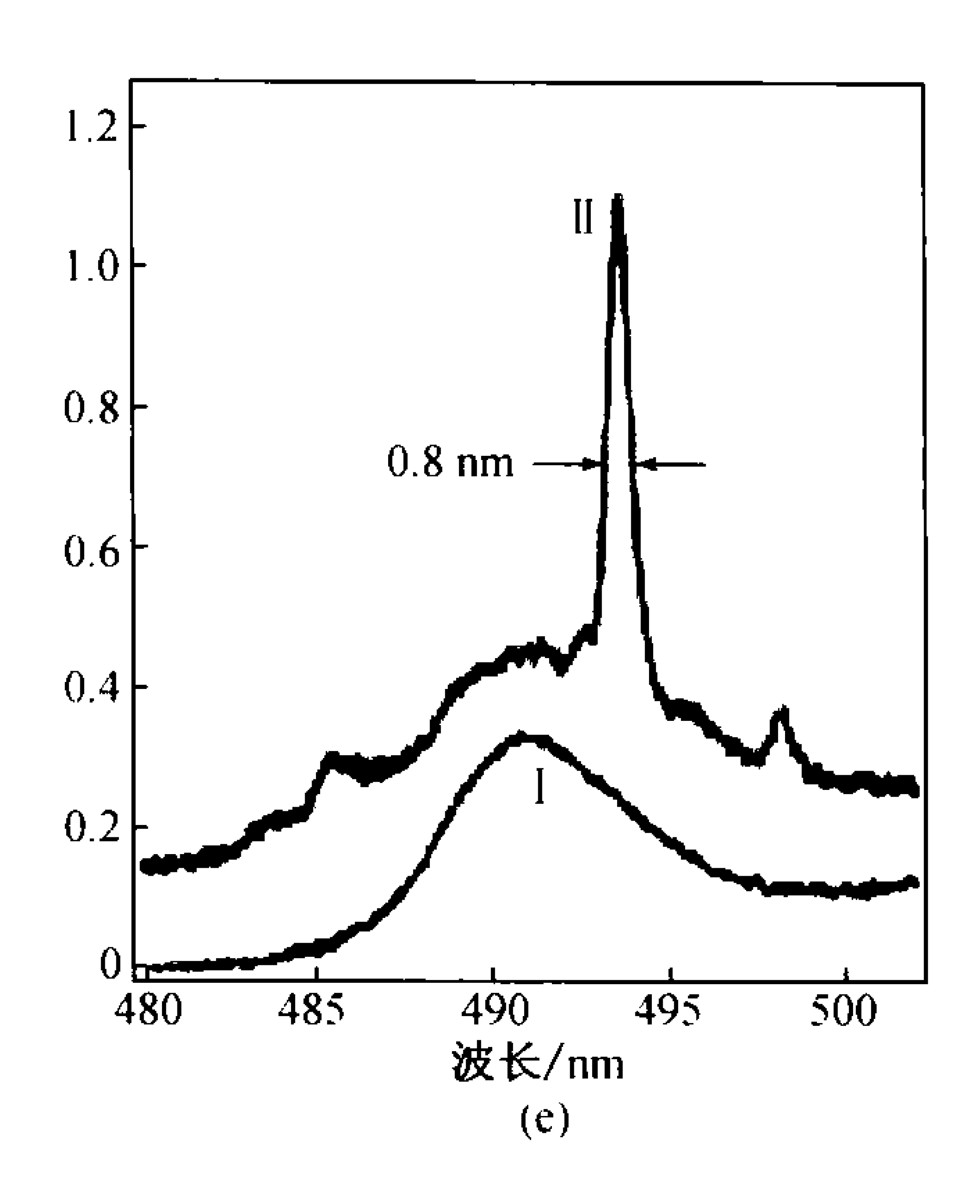


图 11-64 电驱动 CdS 纳米线激光器(续)

(a) 器件的电极结构示意图；

(b) 上图为(a)图中所描述的器件图，箭头标记了暴露的 CdS 纳米线末端，下图为注入电流 80 μA 时(室温下)测得的该器件的电致发光图像，箭头标示了在 CdS 纳米线末端的发光(虚线为纳米线的位置)；

(c) 纳米线末端电致发光强度与注入电流的关系图，插图为器件的电流与电压关系图；

(d) 纳米线末端电致发光谱图；

(e) 8 K 温度下测得的 CdS 纳米线器件发光谱图

室温和正偏压条件下，由这种电极结构产生的电致发光图像如图 11-64(b)中下图所示，在 CdS 纳米线暴露的末端有很强的发光. 由图 11-64(c)可看出，纳米线末端电致发光强度在注入电流达到 90 μA 时开始增加，随即在注入电流达到 200 μA 以上时发光强度非线性地迅速增加，这是激光发射的开启. 值得注意的是，如图 11-64(d)所示低温 8 K 下纳米线末端电致发光谱图中，注入电流较小(120 μA)时，末端发光谱(曲线Ⅰ)呈现出一个较宽的峰，半高宽约为 18 nm，与自持发光相一致；但是注入电流超过 200 μA 的阈值后，发光谱(曲线Ⅱ)峰只出现有限数目，这些尖峰只在自持发光谱的部分区域出现，其平均模差为 1.83 nm，这与纳米线长度的法布里-珀罗谐振腔模式相一致，特别是在波长 509.6 nm 处发光有很尖锐的峰. 为了对曲线加以区分，曲线Ⅱ向上平移了 0.15 个强度单位. 单模-多峰的情况经常会在激励阈值附近的平面器件激光发射中出现[146]，要解释观测到的其他一些小尖峰，需要进一步详细了解纳米线腔，这里不加赘说. 图 11-64(e)是在 8 K 温度下，注入电流 200 μA(曲线Ⅰ)和 280 μA(曲线Ⅱ)时测得的 CdS 纳米线器件发光谱图. 为

了分开两条曲线，曲线Ⅱ向上平移了0.1个强度单位.高电流注入时的单峰半高宽为0.8 nm，与仪器设备的分辨率极限和光学泵浦实验值接近.总之，这些发现有力地证实了室温下单根纳米线注入结构可产生电致激光发射.

还有几个实验结果值得一提：① 由CdS/p-Si和金属/CdS接合不理想造成的注入不均匀，一定程度上制约了这种新型激光器的性能.例如，现在器件的驱动能量不能太低，否则无法观测到激光发射，而这一点关系到能否获得更好的阈值效应以及能否得到所期望的单模输出.② 在低温下对单根CdS激光器进行的测量[如图11-64(e)中的曲线]清晰地显示，自持发光谱中峰的半高宽会降到一个被仪器设备分辨率限制的单一模式，这也是激光器的一个特征.这些结果与低温光泵浦得到的结果很相似(参见图11-63).相信随着纳米线激光器组装工艺的进步，将来可以获得更好的光学特性和发光强度.③ 若测量的几何位置垂直于纳米线轴向收集信号，会在激光发射阈值之上给出背景噪声信号，并使纳米线激光器的绝对电流-发光强度关系变得更加复杂.相信未来对末端发光信号收集的研究会对这些结构给出更多有用数据，从而可以更好地理解和改善这种电致激光器.

以上的结果显示出纳米尺度电致激光器可以由单根半导体纳米线获得，而且为制备综合电驱动光电子器件提出了一个有效方法.这种方法依赖于核心激光器腔体/介质自下而上的组装，它可以扩展到CdS之外的其他材料，如GaN，InP等纳米线，而且制备的激光器不仅可以覆盖从近红外到紫外光的区域，还可以在硅微电子及芯片器件上制成单色或多色激光源阵列.要发掘这些潜力，科学技术上还面临着许多挑战，例如需要找到更有效的腔体和更好的注入方式.我们相信这些问题都可以在组装器件之前的纳米线制备过程中加以解决，如采用的方法可以是通过对轴向进行合成调制在纳米线末端加一布拉格(Bragg)光栅，或使用芯-层结构纳米线来获得向腔体/介质均匀的注入.解决了上述及其他一些诸如标定纳米线腔体内光损失等问题后，纳米线激光器将有可能发展成为一个体系.

§11.6　Si纳米晶激光器的前期研究

在微电子芯片中增加光电功能是材料研究中具有挑战性的问题之一.Si是一种有间接禁带的半导体，它不是有效的发光体，正因为如此，要想在硅工艺的微电子电路中增加光电发射功能，需要利用直接禁带的化合物半导体进行掺杂.对于光电子器件，重要的光源之一是激光，诸如量子阱和量子点等低维电子系统是一种很有前途的光放大媒介，但它们是化合物半导体.现在人们设法利用Si材料本身以分散在Si氧化物介质中的量子点的形式去获得光放大.近来，人们发现当Si处在低维系统的状态[147~151]，或在Si晶格中掺杂进活泼的杂质(如Er)[152]或掺杂进一种新的形态(如二硅化铁)[153]时，室温下Si的发光就成为可能.Si低维系统的所有形态，如多孔Si[147,148,151]、Si纳米晶[149]、Si/绝缘体超晶格[150]、Si纳米柱[154]等，作

为能增加 Si 光发射性质的手段都在被广泛地研究. Si/介质的界面在非辐射态的减少和辐射态的增加中起了很重要的作用[155]，在 Si 的低维系统中，光致发光的高表面量子效率的主要物理机制为纳米尺寸的晶格结构中电子-空穴对的量子禁锢[156]. 这些研究结果使得 Si 很有希望成为未来光子器件中重要的组成部分[156~158]，然而 Si 激光器仍然有许多的不确定性[159].

在 Si 材料中很难实现光放大是因为：

(1) 它的有效自由载流子的吸附减少了激光发射中净增益的获得[159]；

(2) 在高功率发光强度下有大量的俄歇(Auger)电子饱和现象存在[156]；

(3) 在 Si 纳米结构中有大量的由尺寸决定的辐射能量，导致了系统中较大的光频展宽和大量的光损失.

为了制备以 Si 为基础的激光器件，首先要去研究 Si 材料的光放大和激发发射[160]. Pavesi 等[161]进行了关于 Si 纳米晶发光增益的研究，他们的研究结果连同其他课题组的研究成果使人们对 Si 发光特性有了进一步的认识. 当 Si 晶粒的尺寸小到纳米数量级时，其发光性能会发生显著的改变，在纳米晶和氧化物界面上实现了基态和激发态的整体反转，证实了单个有效结构中的光增益. Pavesi 等研究的基本目标是发展 Si 半导体激光器，他们在论文中所报告的实验结果使人们看到了用 Si 纳米晶代替 GaAs 制备纳米激光器的前景. 在 Si 纳米晶中获得了纯的光增益，虽然为制备 Si 纳米激光器和发展 Si 光电子集成器件开辟了一条思路，但需要注意到，在他们的实验中 Si 纳米晶的发光是用另外的激光束来激励的，即光致发光. 若要使 Si 发光器件最终能与 Si 电路集成，应该采用电激励取代光激励；此外，为了产生激光输出，还需要具有由镜面构成的谐振腔，以便实现相干光放大.

11.6.1 Si 纳米晶的制备

将 Si 负离子(能量为 80 keV，Si 离子面密度为 $1\times10^{17}/cm^2$)注入超纯的石英基底中或注入 Si 基底上生长的硅氧化层中，随后高温退火(1100 ℃，1 h)从而制备出低维的 Si 纳米晶. 当 Si 晶粒被植入氧化层中时，Si 晶粒形成了一个 100 nm 厚度区，其中心距离表面的深度有 110 nm，晶粒的直径为 3 nm，浓度为 $2\times10^{19}/cm^3$. 用 Maxwell-Garnett 近似，可以估计出纳米晶区域的有效光折射系数为 1.89. 对于用等离子增强的化学气相沉积法[162]制备的纳米晶，由椭圆偏光法测量出有效折射系数为 1.71. 当折射系数为 1.89 时，样品中就会形成一个光填充因子为 9.7%的平面波导；当折射系数为 1.71 时，光填充因子为 1.17%.

用波长为 488 nm 的 Ar 激光器作为激发源，室温下样品的吸收系数和发光谱如图 11-65 所示，测量谱中石英基底的光吸收已被扣除. 在波长为 800 nm 附近观测到宽带的发射峰，它代表 Si 纳米晶辐射态的载流子复合. 吸收系数测量结果显示在近红外波段和在短波段吸收上升，上升是由对纳米晶中量子禁锢态的吸收造成的[86]，而特有的近红外波段的吸收是由 Si ═O 键的界面态引起的[155,164,165]. 正

如理论预测[155]和实验中的推测那样，界面态是在 Si 纳米晶和 SiO_2 基质的交界处形成的. 微观上这些界面态的实质是什么还没有定论[155]. 为了观测到界面态，必须具有高质量的 SiO_2 和 Si 纳米晶，而其他以 Si 为基础的系统由于有缺陷或低质量的氧化物在界面就无法形成界面态. 注意到发射波段和界面态的吸收波段有一致性，于是认为 Si 纳米晶中辐射发射是由于辐射态和纳米晶/氧化物的界面相关而引起的. 在皮秒数量级的短脉冲激发下，纳米晶的时间分辨发光显示在实验灵敏度范围内有一个较快的时间增长[166]；发光的时间衰减在微秒范围，它由发射的能量决定[167].

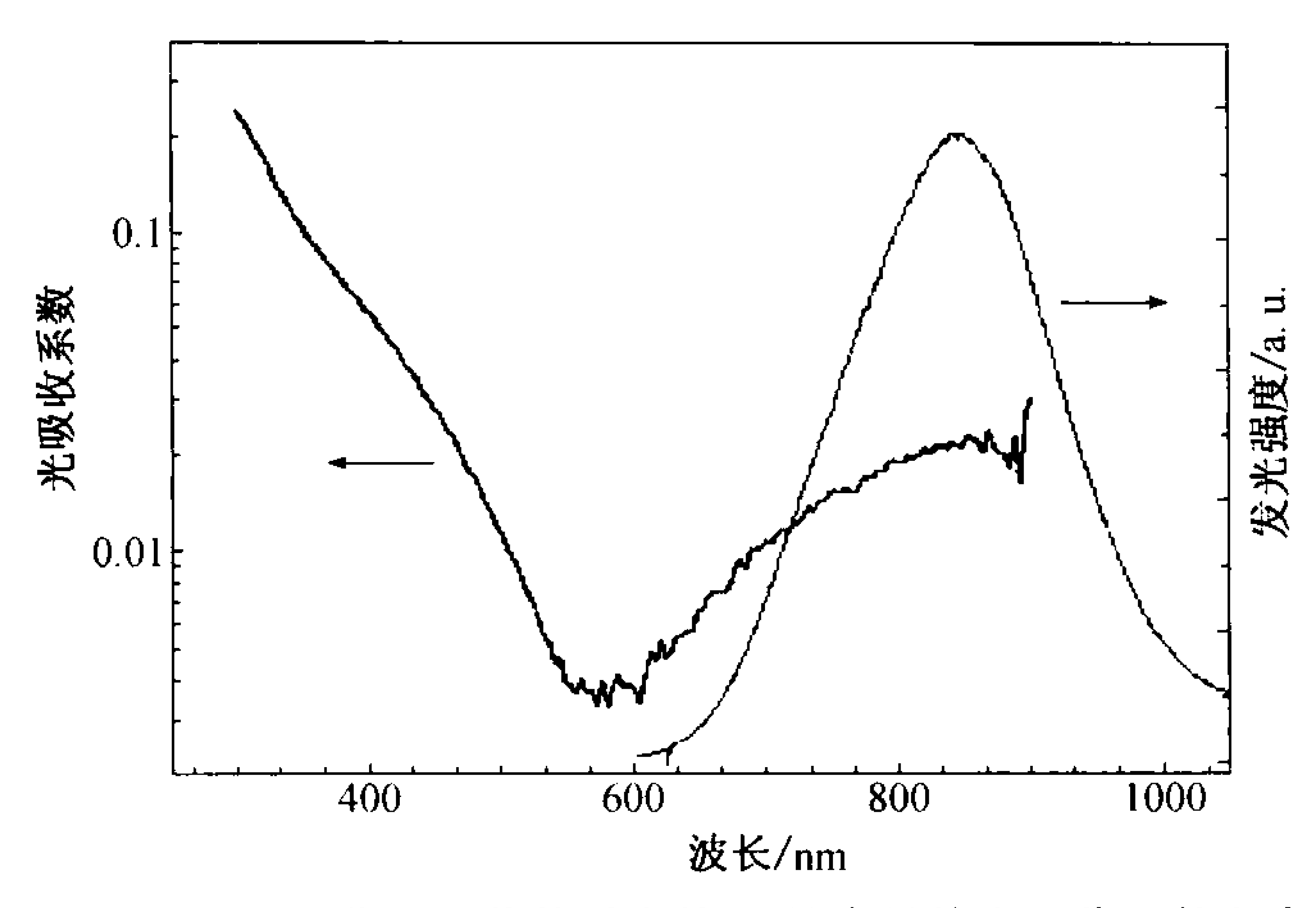


图 11-65　室温下埋藏于石英基质中的 Si 纳米晶的光吸收系数和发光谱

11.6.2　光放大

用双 Ti-蓝宝石激光器作为激励光源，其波长为 390 nm，脉冲宽度为 2 ps，重复频率为 82 MHz，它的光斑几何形状是长度 L 可变的条纹，激励光的条纹宽度为 10 μm. 用圆柱形透镜将激光束聚焦在样品的表面上，照射样品表面的激光功率密度是常数（1 kW/cm²）. Si 纳米晶样品受到激光激励后，从侧面发射出光，光强度设为 I_{ASE}，它是长度 L 的函数（观测角度 $\Phi=0°$），用一个 40 倍的光学物镜来观测 40 μm 针孔上的样品侧面边界，因此只有来自样品侧面边界的光才能被收集. 光增益测量方法示意图如图 11-66 所示.

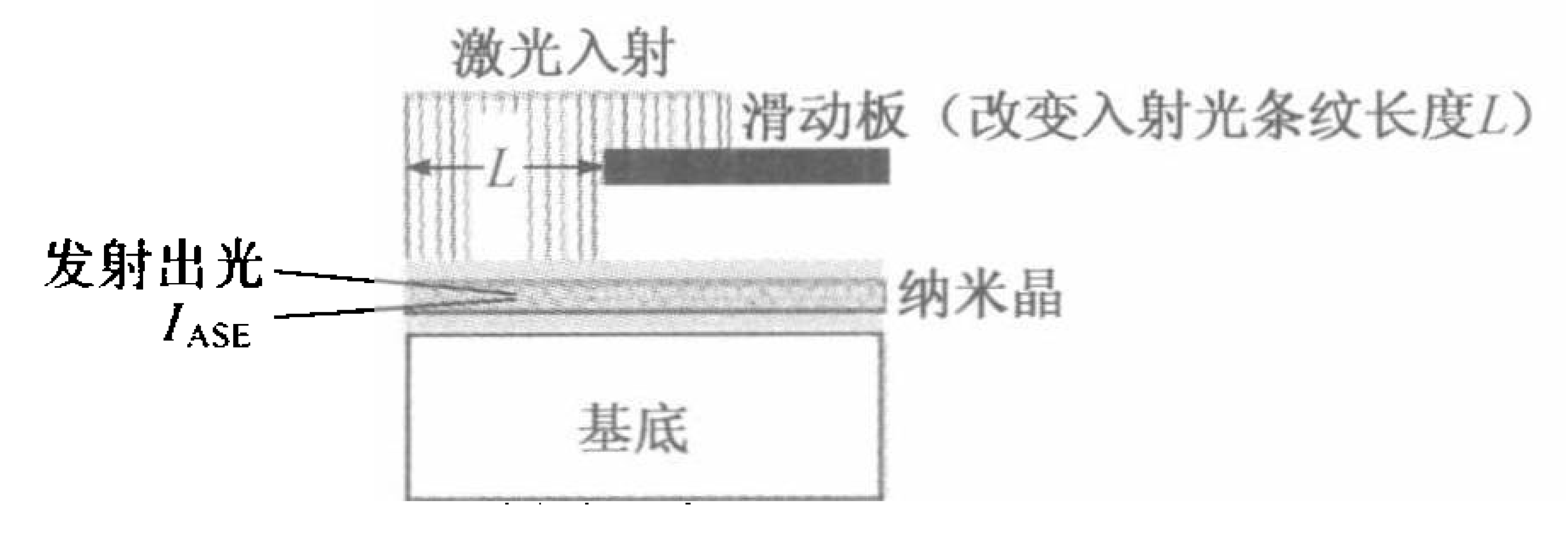


图 11-66　光增益测量方法示意图

在一维放大模型中，I_{ASE}与光增益 g 的关系式为[160,168]

$$I_{ASE}(L) \propto \frac{LI_{SPONT}}{g-\alpha}\{\exp[(g-\alpha)L]-1\}, \tag{11-8}$$

式中 I_{SPONT}是单位长度的自然发射光强度，α 是全部损失因子. 用这种方法测量到的增益称为模式增益[160]. 图 11-67 是埋藏于石英基质内的 Si 纳米晶中发射波长为 800 nm 的 I_{ASE}-L 曲线. 当 L 较小($L<0.05$ cm)时，观测到 I_{ASE}呈指数增加，这说明有放大的自然光发射存在. 代入式(11-8)可得净模式增益 $g-\alpha=(100\pm10)$ cm^{-1}. 当 L 较大($L>0.05$ cm)时，如同任何有限功率供给放大机制那样，I_{ASE}达到了饱和. 当激励光的功率密度较低时，通过测量光吸收发现随泵浦光功率增加，模式增益增加，然后在 100 cm^{-1}处达到饱和，此时功率密度为 5 kW/cm^2.

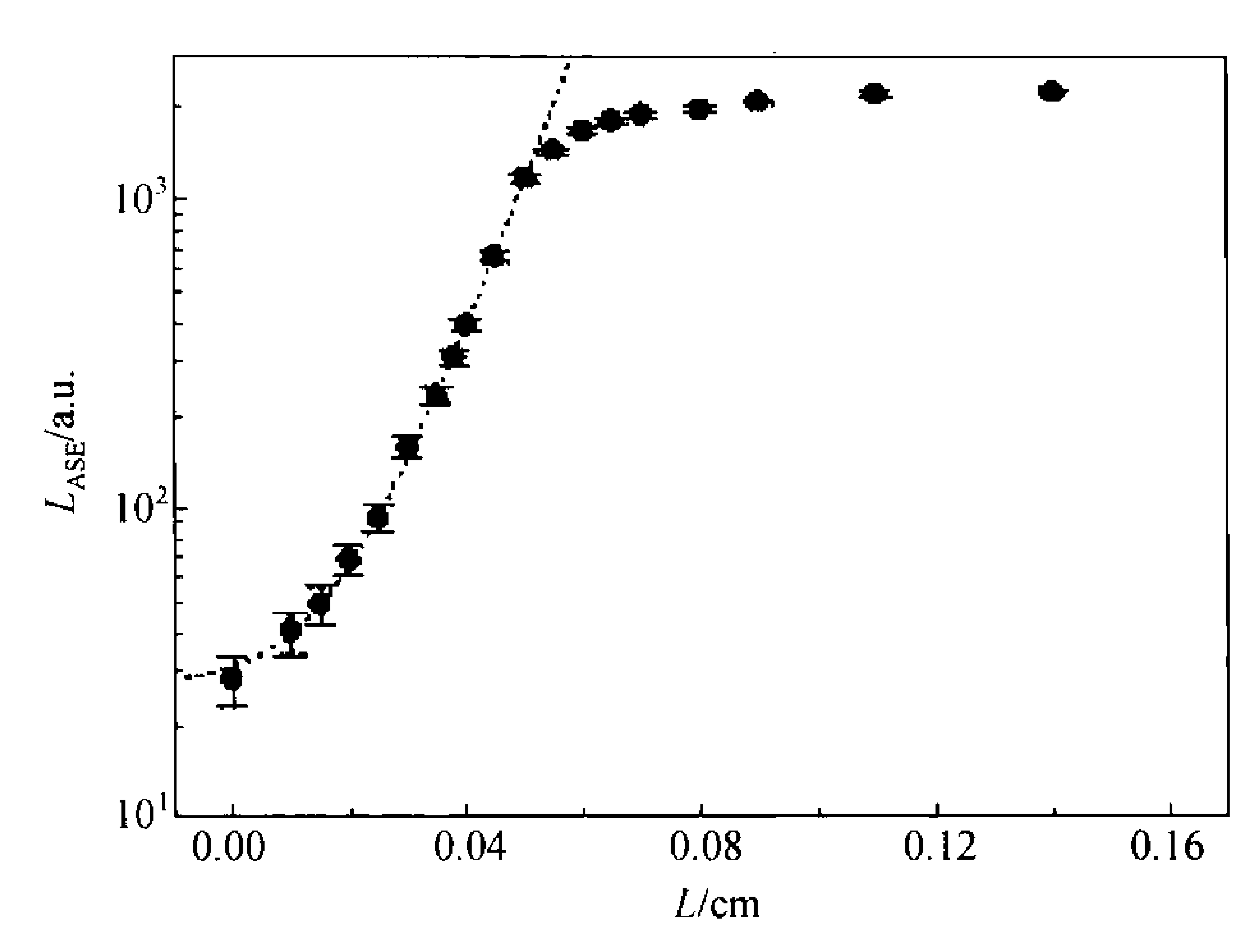


图 11-67 Si 纳米晶自然发光强度 I_{ASE}与激励光条纹长度 L 的关系

虚线是将数据代入式(11-8)所得到的曲线(波长为 800 nm)

通过测量不同波长的放大信号，得到了石英晶片和 Si 纳米晶的光增益谱，如图 11-68 所示. 这两个样品的光增益曲线形状是相似的，它们的数值相近. 实验点上下线条的长短指出的是误差范围，这是因为用条纹相机监测低信噪比的低强度信号时，在从被放大的自然发射光(amplified spontaneous emission，简称 ASE)强度数据中得到模式增益的数据处理过程中会产生较大的误差值[169,170]. 测量结果显示光谱波段较宽，并且与发光波长的范围绝大部分交叠在一起，这说明放大与纳米晶和氧化物界面处相关的辐射态有关.

当激发长度 L 固定时，泵浦光的功率密度 P 不断地增加，如图 11-69(a)所示；或者是当 P 固定时，激发长度 L 增加，如图 11-69(b)所示，均会出现一个强的正在变窄的发射谱线. 当 L 和 P 都固定而观测角度改变时，如图 11-69(c)～(e)所示，只要偏离严格的一维结构即观测角 $\Phi>0$，会出现明显的强度减弱和放大发射光谱

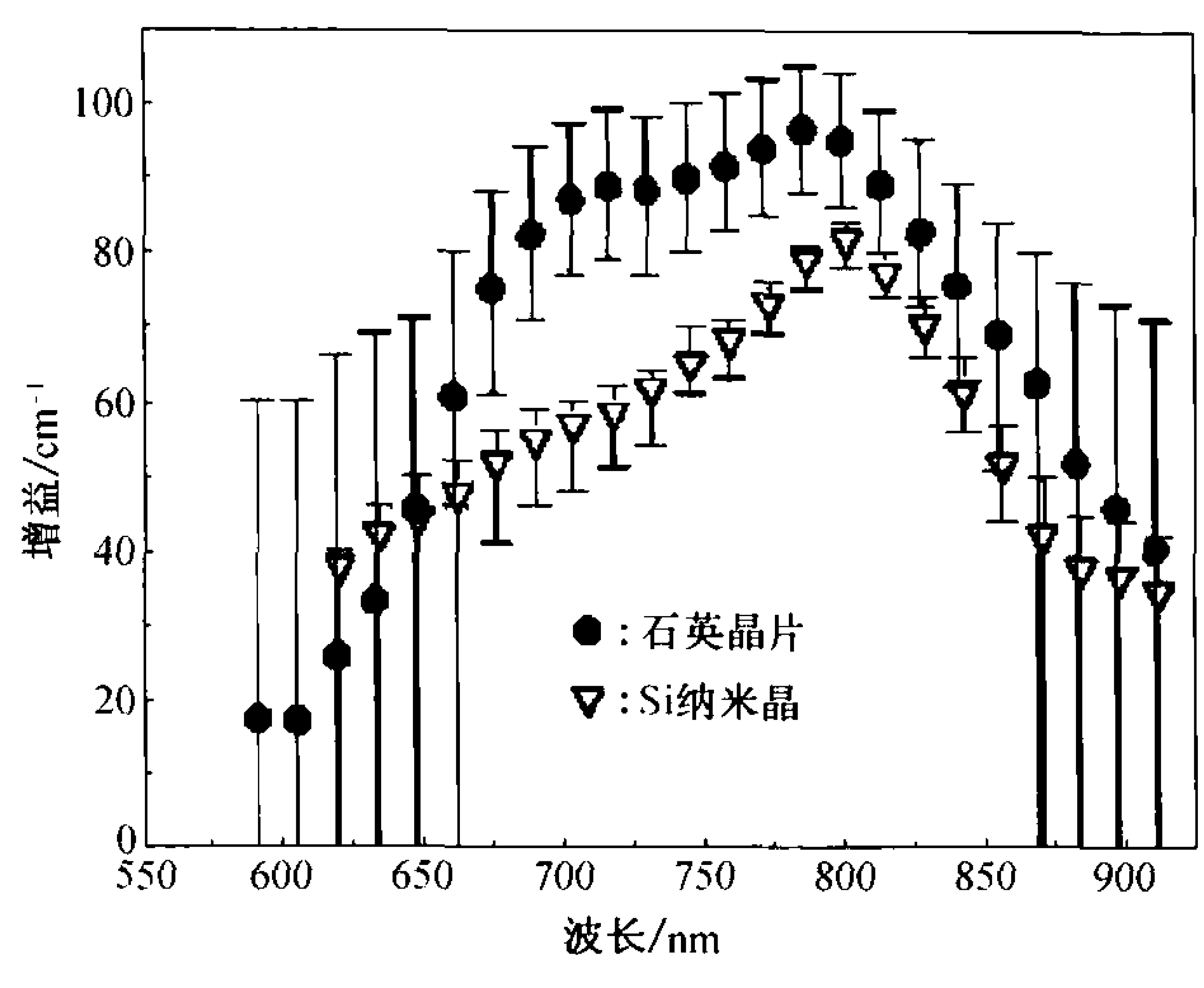


图 11-68 净模式增益谱图

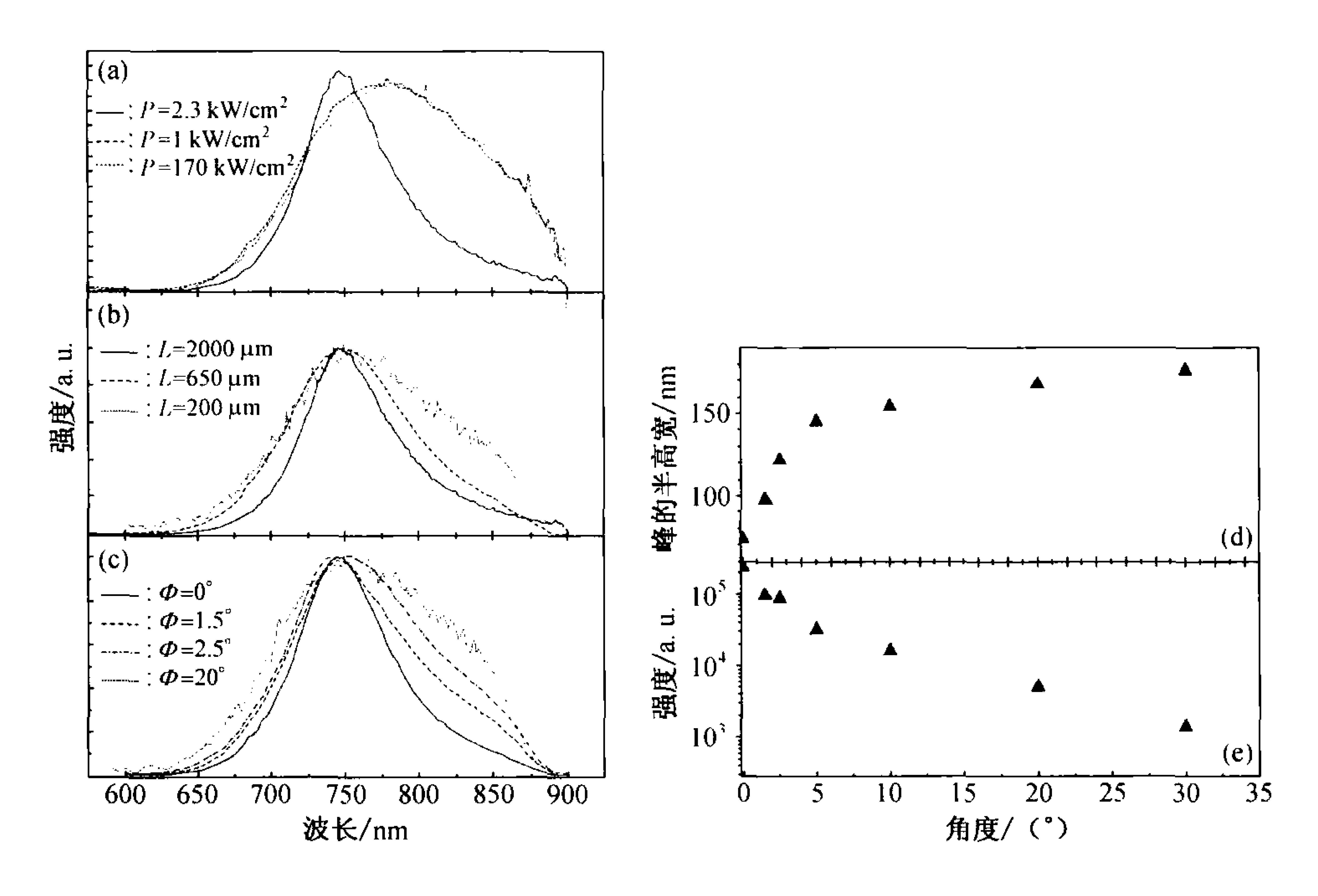


图 11-69 不同测量条件下 Si 纳米晶的 ASE 谱

(a) 当 $L=2000\ \mu m$，不同 P 时的 ASE 谱；

(b) 当 $P=2.3\ kW/cm^2$，不同 L 时的 ASE 谱；

(c) 当 $P=1\ kW/cm^2$，$L=3000\ \mu m$，不同观测角度 Φ 时的 ASE 谱；用来记录数据的光电倍增管的低能阈值波长大于 800 nm；

(d) 作为观测角度 Φ 的函数 ASE 谱峰的半高宽；

(e) 作为观测角度 Φ 的函数 ASE 信号最高强度值

展宽. 这些现象进一步证实在样品中形成了波导.

用泵浦-探测方法测量光透射,可得到光放大的最直接证据. 用波长为 390 nm 的泵浦光去激发样品,以达到放大所需的全体粒子数反转,泵浦光束的平均功率密度为 2 kW/cm^2;Kr 灯作为探测光,用波长 800 nm 的弱探测信号通过厚度为 d 的 Si 纳米晶激发层来观测样品表面 0.01 mm^2 范围内的变化,图 11-70 显示了测量结果. 如图(a)所示,在泵浦光存在(缺少)的地方,探测信号就会被放大(吸收),通常在 Si 基体系中称为单通道增益(single-pass gain). 通过减小泵浦光的强度[参见图 11-70(b)]测量到了探测光的吸收,此时在纳米晶中全体粒子数反转不再实现. 通过改变探测波长,净材料增益逐渐减小直到最后完全消失,当探测的能量不再和达到全体粒子数反转所需的转变能量发生共振时,放大就会消失. 当探测光通过只有石英的地方(没有 Si 纳米晶)时,不论有和没有泵浦光,探测光的强度都不变化.

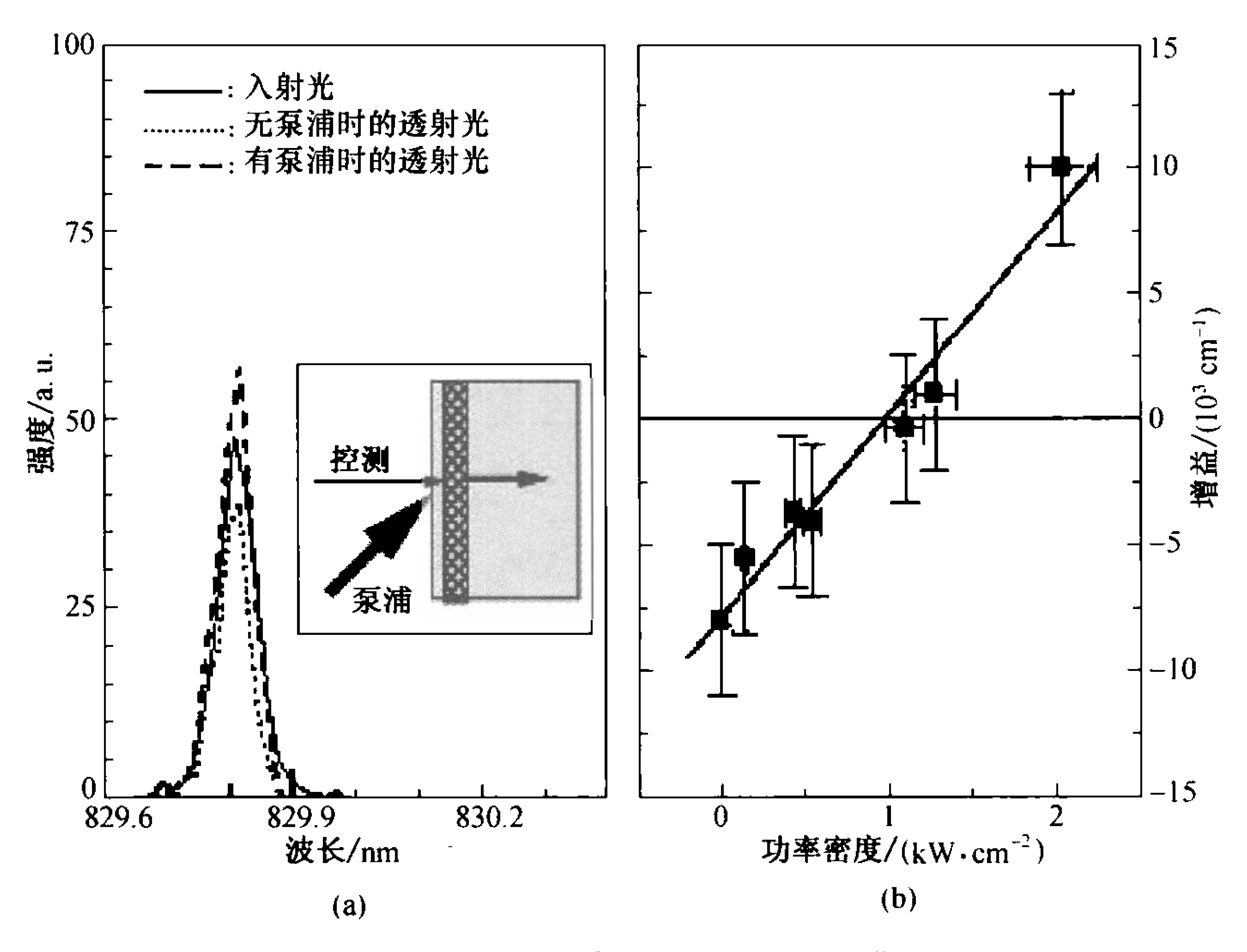


图 11-70 Si 纳米晶的光增益测量谱

(a) 透射探测光(即入射光)测量谱,插图为实验原理示意图;

(b) 材料增益值与泵浦光功率密度的关系曲线

用来推测材料增益的公式为

$$I_{tr} = I_i \exp[(g - \alpha)d], \tag{11-9}$$

式中 I_{tr} 是透射光强度,I_i 是入射光强度. 利用式(11-9)可推导出净材料增益值为 (10 000 ± 3000) cm^{-1},它高到可以与用Ⅲ-Ⅴ族半导体自组装的量子点相比拟[171,172];该值存在的很大误差是由实际纳米晶层的几何形状不规则造成的.

11.6.3　纳米晶的净增益横截面

利用参考文献[173]中的方程和测量到的在反转条件下探测光束的透射强度，可以估算出每个纳米晶的最大增益横截面 $\gamma_t \approx 5\times10^{-16}\ \mathrm{cm}^2$. 光致发光的强度可以由 $J \propto N^*/\tau_r$ 得到(J 为光子通量，N^* 是被激发的纳米晶的浓度，τ_r 是辐射的寿命). 考虑到辐射和非辐射过程，激发纳米晶浓度随时间 t 的比率方程为

$$\frac{\mathrm{d}N^*}{\mathrm{d}t} = \sigma J(N - N^*) - \frac{N^*}{\tau}, \tag{11-10}$$

式中 σ 是吸收横截面，N 是样品中纳米晶的浓度，τ 是衰减寿命. 设一连续泵浦激光在 $t=0$ 时刻打开，N^* 会随 t 变化，则光致发光强度遵照如下规律：

$$I(t) = I_0\left\{1 - \exp\left[-\left(\sigma J + \frac{1}{\tau}\right)t\right]\right\} = I_0\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\mathrm{on}}}\right)\right], \tag{11-11}$$

式中 I 是光强度，I_0 是系数，τ_{on}是光致发光的上升时间. 通过测量作为 J 的函数的 τ_{on}就可直接得到吸收横截面的信息，图 11-71 是作为 J 的函数的 τ_{on}倒数曲线图，它是斜率 $\sigma \approx 3\times10^{-16}\ \mathrm{cm}^2$ 的直线，该直线和纵轴的截距给出了对应于所测波长的光在 Si 纳米晶中的寿命. 测到的 τ_{on}值(70 μs)和该样品中波长为 850 nm 的光子衰减寿命相一致，这样我们就可以获得纳米晶中光子吸收横截面的数值. 虽然该测量是在 488 nm 的激发波长下得到的，但是它也反映波长为 800 nm 状态的性质，这是

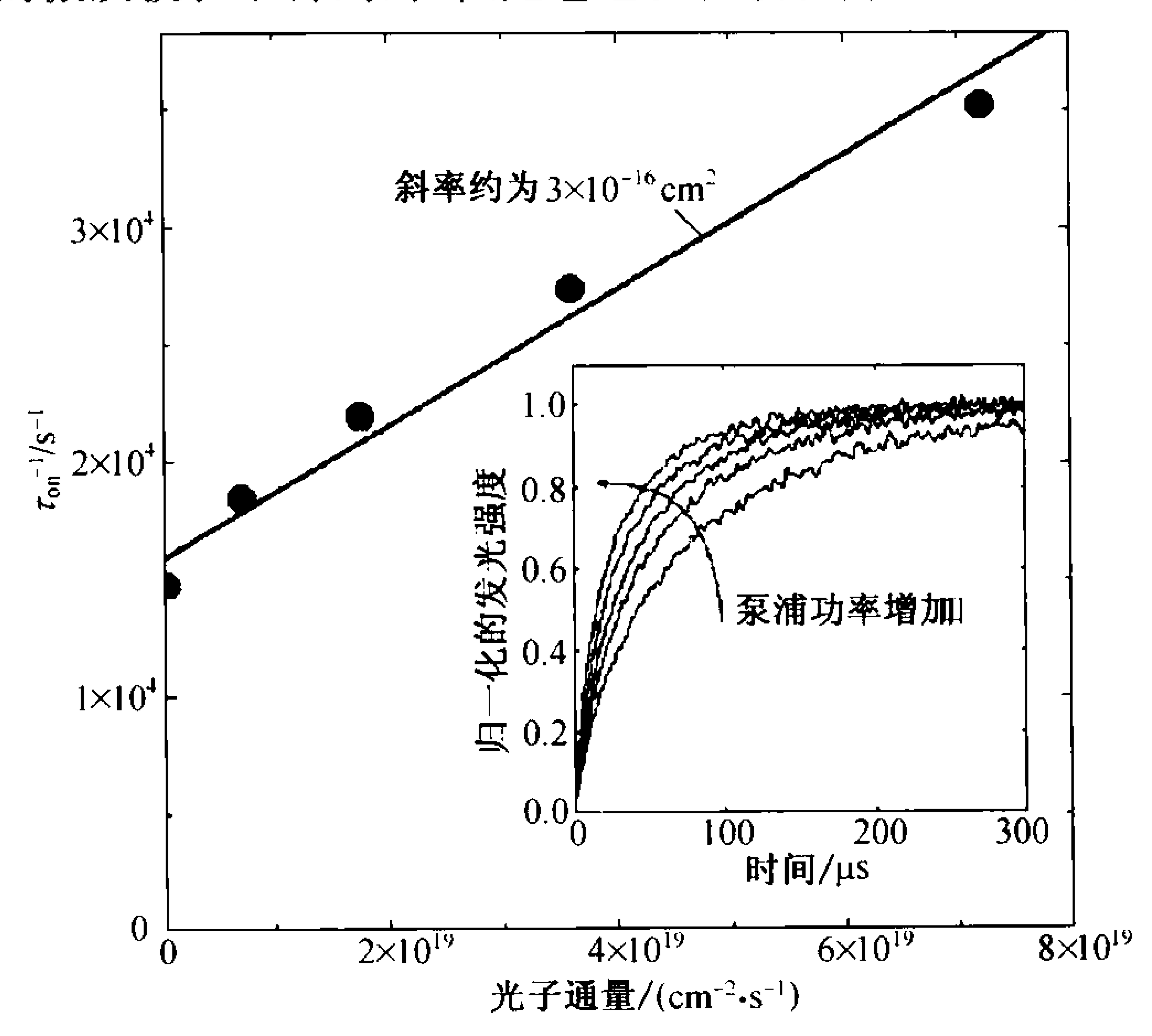


图 11-71　τ_{on}^{-1} 与泵浦光光子通量 J 的关系曲线

插图为归一化的发光强度与时间的关系曲线

由于这两个波长处的吸收是一样的(参见图 11-65). 图 11-71 中的插图是室温下,泵浦光波长为 488 nm 时,随泵浦功率(0.8～80 mW 范围)增加,Si 纳米晶 850 nm 波长的 $I(t)$与时间的关系曲线图. 如式(11-11)所描述的那样,随着功率 P 增大,光致发光的上升时间变的越来越短,把这些数据代入式(11-11)就可得到不同 P 值下的上升时间. 我们注意到,如理论所预测的那样[160],测量得到的吸收横截面 σ 和光增益横截面 γ_t 是相同的数量级;当把由图 11-65 的数据推导得出的净材料增益和吸收系数比较,就会发现相同的一致性.

另外一个问题就是从该模型和材料增益中推导出的增益横截面的比较,以及从参考文献[173]可得,对不同纳米晶的几何结构,每个纳米晶的增益横截面 γ_{ASE} 可以由下式推得

$$\gamma_{ASE} = \frac{g}{(f_c - f_v)N\Gamma}, \tag{11-12}$$

式中(f_c-f_v)是导带到价带的粒子反转因子,Γ 是放大模式的光填充因子. 设所有粒子反转,满足 $f_c-f_v=1$ 时,$\Gamma=0.097$,测得的净模式增益为 $g\approx100\ cm^{-1}$,则可得 $\gamma_{ASE}\approx5\times10^{-17}\ cm^2$,这是 γ_{ASE}的最小值. 如果考虑到只有部分粒子反转或波导的限制较弱(即在波导中没有台阶状的侧面,或纳米晶的有效折射系数更小),则 γ_{ASE}会显著地增加. 例如,利用从纳米晶中测得的折射系数可以算出 Γ 的值[162],从而可得 $\gamma_{ASE}\approx3\times10^{-16}\ cm^2$. 以上两个估测值的不同是由增益测量得到的 γ_{ASE}数量的误差造成的. 将 γ_t 和不同几何结构下的 γ_{ASE}推出的每个纳米晶的增益横截面进行比较,结果表明这两个值在定量上还是比较吻合的. 实际上,探测得到的增益系数有较大的误差,所确定的值仅仅是一个下限.

11.6.4 光增益的原因

可以用三级模型来解释观测到的光增益,如图 11-72 所示,它显示了系统中如何实现粒子的反转. 第一、二级分别对应于最低的非占据态分子轨道(lowest unoccupied molecular orbit,简称 LUMO,即导带底)和最高的占据态分子轨道(highest occupied molecular orbit,简称 HOMO,即价带顶);第三级对应于吸收中观测到的辐射界面态,它是由波长为 800 nm 处的光发射能带所产生的. 电子受到光的激发后由 HOMO 跃迁到 LUMO,这样在 HOMO 留下空态,LUMO 的电子很快(纳秒数量级)就弛豫成界面态;而界面态的电子有较长的寿命(微秒数量级),而且,吸收和发光之间的斯达克斯(Stokes)移动产生激励发射. 这个能量模型解释了在皮秒脉冲光的激发下在波长 800 nm 处发光的快速上升和缓慢衰减,以及 800 nm 波长处的有效发光. 在模型中,初态的衰减速率比以界面态为中介、通过载流子复合的填充速率快得多. 这样,HOMO 态和与纳米晶/氧化物界面相关的辐射态之间的全体粒子反转就成为可能. 这个模型也能解释在 Si 基体系中,由于吸收的自由载流

子要超过激发发射引起的增益载流子[46]而造成的载流子损失,或由于俄歇电子的复合引起的损失[166],因此 Si 基体系不能有光增益[174]. 另外,通过该模型的计算[78]发现,辐射界面态的能量对尺寸的依赖性远小于导带到价带之间的跃迁对尺寸的依赖,以及由于尺寸分布范围较大而引起的弛豫对尺寸的依赖.

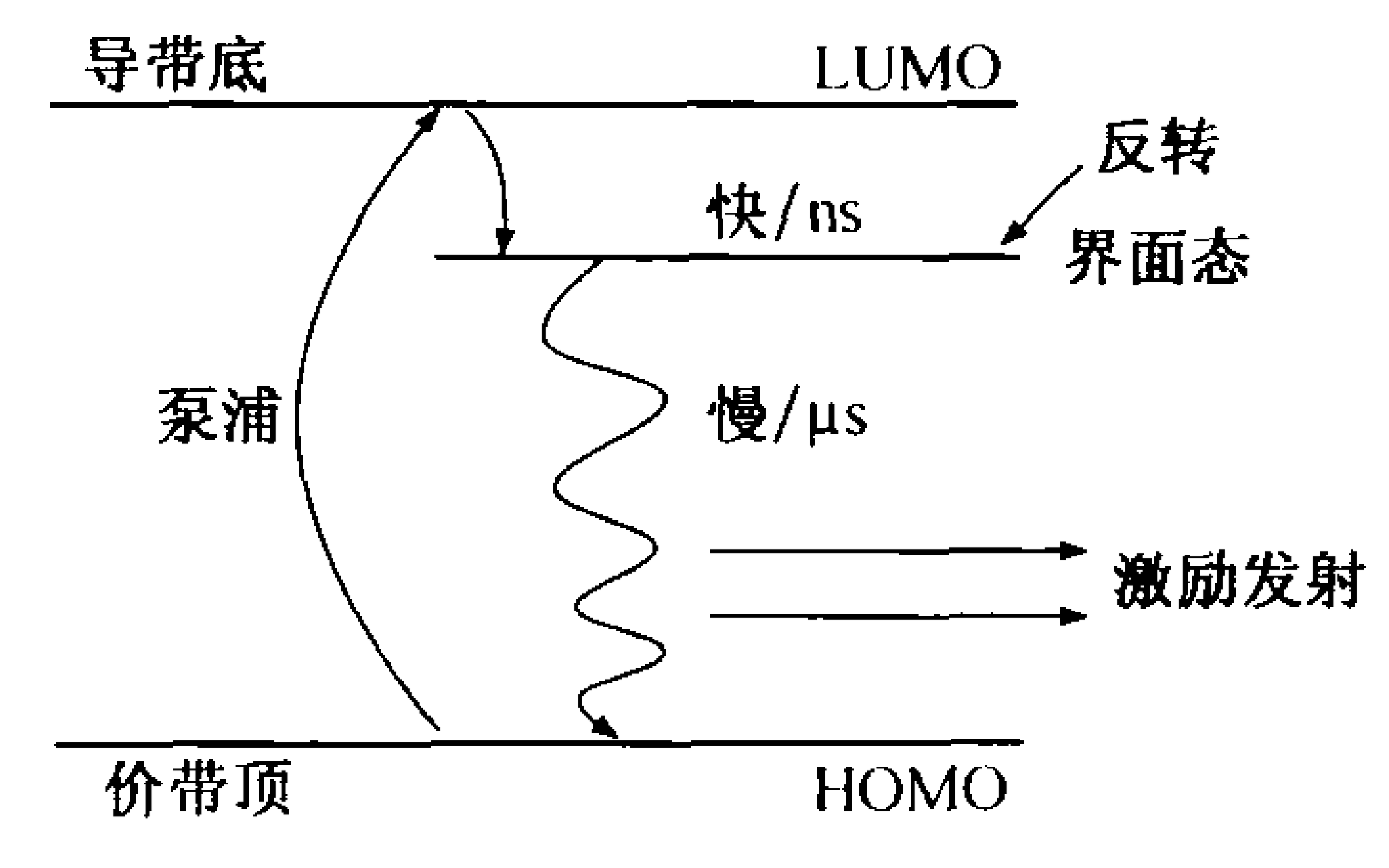


图 11-72　纳米晶的能级示意图

利用测量到的每个纳米晶的吸收横截面 σ,在光子浓度为 $10^{22}/(cm^2 \cdot s)$ 的最高激发条件下[166],可以估测出每个纳米晶将激发出的电子空穴对>100. 如果假设每个纳米晶有 500 个 Si 原子(其中 35%是表面原子),那么当每个 Si 原子束缚一个 O 原子时,每个 Si 纳米晶就会有 150 个界面态,为了得到光增益,必须有足够大的激发能量才能使得大部分态反转.

表 11-2 列出了Ⅲ-Ⅴ族半导体每个量子点的增益横截面. 值得注意的是,Si 纳米晶的值要比 InAs 量子点的值低三个数量级. 这是由 Si 的间接禁带造成的,而辐射表面态是光增益的原因. 除了这些不同,Si 纳米晶和 InAs 量子点的净材料增益处于相同的数量级,这是用离子注入法获得的高密度的纳米晶所导致的. 通过表中数据可以计算得出,增益横截面 γ_t 和辐射寿命 τ_r 是成反比的[160];Si 纳米线的辐射寿命是微秒数量级,而据报道 InAs 量子点的辐射寿命是纳秒数量级[171,172],它们有很大的不同.

表 11-2　量子点和纳米晶的光增益横截面

材　料	InAs 单层量子点[171]	InAs 7 组量子点[172]	GaAs 单层量子点[173]	Si 纳米晶
净模式增益/cm^{-1}	8.2	70～85	13*	100
净材料增益/cm^{-1}	9×10^4*	1.5×10^4*	—	1×10^4
点密度/cm^{-2}	1×10^{11}	1×10^{11}	1×10^{10}	2×10^{14}
层厚/nm	1.7	100	—	100
填充因子	1.2×10^{-4}	48×10^{-4}	—	970×10^{-4}
每个点的增益横截面/cm^2	1200×10^{-16}	4000×10^{-16}	450×10^{-16}*	$(0.5\sim5)\times10^{-16}$

* 计算近似值.

在 Si 纳米晶中很清楚地观测到了光增益，从每个纳米晶的净增益横截面的数量分析得出这些值要比Ⅲ-Ⅴ族半导体量子点的数量级要小. 然而，由于与直接禁带有关的 Si 纳米晶的高堆积密度，使得 Si 纳米晶获得了相同数量级的净材料增益. 这些发现为以 Si 为基础的激光的实现开辟了一条新道路.

参 考 文 献

[1] 李玲，向航. 功能材料与纳米技术. 北京：化学工业出版社，2002
[2] Cao H, Xu J Y, Zhang D Z, et al. Phys. Rev. Lett., 2000, 84(24): 5584
[3] Cao H, Xu J Y, Seelig E W, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(21): 2997
[4] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(17): 2230
[5] Nicoll F H. Appl. Phys. Lett., 1966, 9(1): 13
[6] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Proc. 23nd Int. Conf. on Phys. Semi.. Singapore: World Scientific, 1996, p. 1453
[7] Service R F. Science, 1997, 276: 895
[8] 应春，沈杰，陈华仙等. 真空科学与技术学报，1998，18 (2)：125
[9] Shih W C, Wu M S. J. Cryst. Growth, 1994, 137: 319
[10] 杨田林，张德恒，李滋然等. 太阳能学报，1999，20(2)：200
[11] 施昌勇，沈克明. 稀有金属，2000，24(2)：154
[12] 贺洪波，易葵，范正修. 光学学报，1998，18(6)：799
[13] 刘坤，季振国. 真空科学与技术学报，2002，22(4)：282
[14] Kanfmam T, Fuchs G, Webert M. Cryst. Res. Tech., 1988, 23: 635
[15] Haga K, Kamidaira M, Kashiwaka Y, et al. J. Cryst. Growth, 2000, 214/215: 77
[16] 楚振生，李炳生，刘益春等. 发光学报，2000，21(4)：383
[17] 贺洪波，范正修，姚振钰等. 中国科学(E辑)，1999，30(2)：127
[18] Sekiguchi T, Haga K, Inaba K. J. Cryst. Growth, 2000, 214/215: 68
[19] Funakubo H, Mizuan N. J. Electroceramics, 1999, 4(s1): 25
[20] Wenas W W, Yamada A, Konagai M, et al. Jpn. J. Appl. Phys., Part II, 1994, 33: 1283
[21] Yi L X, Xu Z, Hou Y B, et al. Chin. Sci. Bull., 2001, 46(14): 1223
[22] Ohyama M, Kozuka H, Yoko T. Thin Solid Films, 1997, 306(1): 78
[23] Ohyama M, Kozuka H, Yoko T. J. Ame. Ceramic Soc., 1998, 81(6): 1622
[24] Nagase T, Ooic T, Sakakibara J. Thin Solid Films, 1999, 357(2): 151
[25] Bozlee B J, Exarhos G J. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 1
[26] Chatterjee A P, Mitra P, Mukhopadhy A K. J. Mater. Sci., 1999, 34: 4225
[27] Wang Z S, Huang C H, Cheng H M, et al. Chem. Mater., 2001, 13: 678
[28] Iwata K, Fons P, Niki S, et al. J. Cryst. Growth, 2000, 214: 50
[29] Izyumskaya N, Avrutin V, Schoch W, et al. J. Cryst. Grwoth, 2004, 269: 356

[30] Chen Y F, Bagnall D M, Koh H J, et al. J. Appl. Phys., 1998, 84: 3912
[31] Verardi P, Nastase N, Gherasim C, et al. J. Cryst. Growth, 1999, 197: 523
[32] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Science, 2001, 291: 1947
[33] Gao P X, Wang Z L. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 12653
[34] Huang M H, Wu Y Y, Tran N, et al. Adv. Mater., 2001, 13: 113
[35] Yang P D, Yan H Q, Mao S. Adv. Funct. Mater., 2002, 12: 323
[36] Wang Z, Li H L. Appl. Phys. A, 2002, 74: 201
[37] Wang X D, Summer C J, Wang Z L. Nano Lett., 2004, 4: 423
[38] Liu C, Zapien J A, Yao Y, et al. Adv. Mater., 2003, 15: 838
[39] Vayssieres L. Adv. Mater., 2003, 15: 464
[40] Cui J B, Daghlian C P, Gibson U J, et al. J. Appl. Phys., 2005, 97: 044315
[41] Liu C S, Masuda Y, Wu Y Y, et al. Thin Solid Films, 2006, 503: 110
[42] Wang J X, Sun X W, Yang Y, et al. Nanotechnology, 2006, 17: 4995
[43] Czekalla1 C, Guinard J, Hanischl C, et al. Nanotechnology, 2008, 19: 115202
[44] Cao B Q, Lorenz M, Rahm A, et al. Nanotechnology, 2007, 18: 455707
[45] Zhang Q F, Pan G H, Wu J L, et al. Proc. 6th IEEE Chin. Optoelectr. Symp., Hong Kong, 2003
[46] Fons P, Iwata K, Yamada A, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 77(12): 1801
[47] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, et al. Appl. Phys. Lett., 2001,78(4): 407
[48] Yoshida T, Takeyama S, Yamada Y, et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(13): 1772
[49] Givargizov E I. J. Cryst. Growth, 1973, 20: 217
[50] Makimura T, Kunii Y, Mutoh K. Jpn. J. Appl. Phys., Part I, 1996, 35: 4780
[51] Zhang H Z, Yu D P, Ding Y, et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 73(23): 3396
[52] Sun H, Zhang Q F, Wu J L. Nanotechnology, 2006, 17: 2271
[53] Vayssieres L, Keis K, Hagfeldt A, et al. Chem. Mater., 2001, 13: 4395
[54] 许小亮,施朝淑. 物理学进展,2000,20(4):356
[55] Kawasaki M, Ohtomo A, Ohkubo I, et al. Mater. Sci. Eng. B, 1998, 56(2-3): 239
[56] Cao H, Zhao Y G, Ong H C, et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 73(25): 3656
[57] Park Y S, Schneider J R. J. Appl. Phys., 1968, 39: 3049
[58] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Science, 2001, 292: 1897
[59] Gaul D A, Rees W S Jr. Adv. Mater., 2000, 12(13): 935
[60] Hasse M A, Qui J, De Puydt J M, et al. Appl. Phys. Lett., 1991, 59(11): 1272
[61] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S-I, et al. Jpn. J. Appl. Phys., Part II, 1996, 35: L74
[62] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. J. Cryst. Growth, 1998, 184/185: 601
[63] Klingshirn C. J. Cryst. Growth, 1992, 117: 753
[64] Wegscheider W, Pfeiffer L N, Dignam M M, et al. Phys. Rev. Lett., 1993, 71(24): 4071

[65] Mehus D, Evans D. Laser Focus World, 1995, 31: 117
[66] Haraguchi K, Katsuyama T, Hiruma K, et al. Appl. Phys. Lett., 1992, 60: 745
[67] Duan X F, Huang Y, Cui Y, et al. Nature, 2001, 409: 66
[68] Klimov V I, Mikhailovsky A A, Xu S, et al. Science, 2000, 290: 314
[69] Pavesi L, Negro L D, Mazzoleni C, et al. Nature, 2000, 408: 440
[70] Huang M H, Wu Y, Feick H, et al. Adv. Mater., 2001, 13(2): 113
[71] Saleh B E A, Teich M C. Fundamentals of Photonics. New York: John Wiley & Sons, 1991
[72] 常艳玲，张琦锋，吴锦雷. 物理学报，2007，56 (4)：2399
[73] 福克 M B著. 实用场致发光学. 丁清秀译. 北京:科学出版社，1984
[74] 孙晖，张琦锋，吴锦雷. 物理学报，2007，56 (6)：3479
[75] Dimova-Malinovska D, Nikolaeva M. Vacuum, 2003, 69: 227
[76] Ye J D, Gu S L, Zheng Y D, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 182112
[77] Laks D B, Van de Walle C G, Neumark G F, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 648
[78] Neumark G F, Phys. Rev. Lett., 1989, 62: 1800
[79] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H. J. Cryst. Growth, 2000, 214: 552
[80] Yamamoto T, Thin Solid Films, 2002, 420/421: 100
[81] Look D C, Jones R L, Sizelove J R, et al. Phys. Status Solidi A, 2004, 195: 171
[82] Park C H, Zhang S B, Wei S H. Phys. Rev. B, 2002, 66: 073202
[83] Iwata K, Fons P, Yamada A, et al. J. Cryst. Growth, 2000, 209: 526
[84] Ye Z Z, Lu J G, Chen H H, et al. J. Cryst. Growth, 2003, 253: 258
[85] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, et al. Mater. Lett., 2003, 57: 3311
[86] Yan Y F, Zhang S B, Pantelides S T. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 5723
[87] Li X, Yan Y, Gessert T A, et al. J. Vac. Sci. Tech. A, 2003, 21: 1342
[88] Li X, Yan Y, Gessert T A, et al. Electrochem. Solid-State Lett., 2003, 6: C56
[89] Lin C C, Chen S Y, Cheng S Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 84: 5040
[90] Zeuner A, Alves H, Sann J, et al. Phys. Status Solidi C, 2004, 1: 731
[91] Yamauchi S, Goto Y, Hariu T. J. Cryst. Growth, 2004, 260: 1
[92] Singh A V, Mehra R M, Wakahara A, et al. J. Appl. Phys., 2003, 93: 396
[93] Joseph M, Tabata H, Saeki H, et al. Physica B, 2001, 302: 140
[94] Ohshima T, Ikegami T, Ebihara K, et al. Thin Solid Films, 2003, 435: 49
[95] Bian J M, Li X M, Chen L D, et al. Chem. Phys. Lett., 2004, 393: 256
[96] Bian J M, Li X M, Zhang C Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 84: 3783
[97] Bian J M, Li X M, Gao X D, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 84: 541
[98] Zhang C Y, Li X M, Bian J M, et al. Surf. Coat. Tech., 2005, 198: 253
[99] Zhang C Y, Li X M, Bian J M, et al. Solid State Comm., 2004, 132: 75
[100] Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 3134
[101] Sun H, Zhang Q F, Wu J L, et al. Appl. Phys. B, 2008, 90 (3-4): 543

[102] Rore D M 著. 温差电转换及其应用. 高敏，张景韶译. 北京：兵器工业出版社，1996
[103] Zhang J Y, Sun H, Wu J L, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 021116
[104] Sun J C, Zhao J Z, Liang H W, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 121128
[105] Yu Z G, Wu P, Gong H. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 132114
[106] Hwang D K, Oh M S, Chol Y S, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 161109
[107] Pan X H, Jiang J, Zeng Y J, et al. J. Appl. Phys., 2008, 103: 023708
[108] Hu G, Gong H, Chor E F, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 021112
[109] Kim K-K, Kim H-S, Hwang D-K, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 63
[110] Kwon B J, Kwack H S, Lee S K, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 061903
[111] Oh M-S, Hwang D-K, Choi Y-S, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 111903
[112] Ahn C H, Kim Y Y, Kang S W, et al. Physica B, 2007, 401/402: 370
[113] Kim H S, Lugo F, Pearton S J, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 112108
[114] Allenic A, Pan X Q, Che Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 022107
[115] Cao B Q, Lorenz M, Rahm A, et al. Nanotechnology, 2007, 18: 455707
[116] Heo Y W, Park S J, Norton D P, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 1128
[117] Allenic A, Guo W, Chen Y, et al. Adv. Mater., 2007, 19: 3333
[118] Li Y J, Heo Y W, Kwon Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 072101
[119] Chen Z Q, Kawasuso A, Xu Y, et al. J. Appl. Phys., 2005, 97: 013528
[120] Lin C -C, Chen S -Y, Cheng S-Y. Appl. Surf. Sci., 2004, 238: 405
[121] Jiang J, Zhu L P, Wang J R, et al. Mater. Lett., 2008, 62: 536
[122] Zhu H, Du G, Li X, et al. Semi. Sci. Tech., 2006, 21: 1090
[123] Miao Y, Ye Z, Xu W, et al. Appl. Surf. Sci., 2006, 252: 7953
[124] Wenckstern H V, Benndorf G, Heitsch S, et al. Appl. Phys. A, 2007, 88: 125
[125] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 052106
[126] Tampo H, Shibata H, Fons P, et al. J. Cryst. Growth, 2005, 278: 268
[127] Vlasenflin T H, Tanaka M. Solid State Comm., 2007, 142: 292
[128] Zhang J Y, Zhang Q F, Wu J L, et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 211107
[129] Verhaverbeke S, Kuppurao S, Beaudry C, et al. Semi. Int., 2002, 25: 8
[130] Zimmler M A, Bao J, Capasso F, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 051101
[131] Kapon E. Semiconductor Lasers I: Fundamentals. San Diego: Academic, 1999
[132] Kapon E. Semiconductor Lasers II: Materials and Structures, San Diego: Academic, 1999
[133] Kozlov V G, Bulovic V, Burrows P E, et al. Nature, 1997, 389: 362.
[134] Berggren M, Dodabalapur A, Slusher R E, et al. Nature, 1997, 389: 466
[135] Tessler N, Denton G J, Friend R H. Nature, 1996, 382: 695
[136] Hide F, Diaz-Garcia M A, Schwartz B J, et al. Science, 1996, 273: 1833
[137] Kazes M, Lewis D Y, Ebenstein Y, et al. Adv. Mater., 2002, 14(4): 317
[138] Duan X F, Huang Y, Agarwal R, et al. Nature, 2003, 421: 241
[139] Morales A M, Lieber C M. Science, 1998, 279: 208